

## 摘要

本文介绍了几种耐热、阻燃环氧树脂及固化剂的合成,利用各种表征手段对其固化物性能进行了研究,讨论了固化物性能同环氧树脂或固化剂结构之间的关系,并对其中部分固化体系的固化反应动力学进行了详细的研究。

以 1-萘酚和二环戊二烯(DCPD)为主要原料合成了一种新型含萘环和二环戊二烯环结构的环氧树脂 NDEP。其结构通过傅立叶变换红外光谱(FTIR),核磁共振波谱(NMR),质谱(MS)和凝胶渗透色谱(GPC)表征确定。用 4,4'-二氨基二苯基砜(DDS)固化后所得固化产物的物理性能用动态热机械分析(DMTA)和热重分析(TGA)进行了表征。研究结果表明,固化产物具有高的玻璃化转变温度( $T_g=236.2^{\circ}\text{C}$ )和热稳定性,而且,因憎水性的萘环结构和环戊二烯环的引入,固化产物也表现出良好的耐水性。

合成了一种含萘环和 DCPD 环结构的酚醛型固化剂 NDN,与通用型双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂 DGEBA 高温固化后,其固化物通过 DMTA 和 TGA 进行了表征。和常用的耐热型固化剂 DDS 相比,NDN 固化物具有更高的玻璃化转变温度和更好的热稳定性,而疏水的萘环和 DCPD 环结构也使 NDN 固化物具有更好的耐湿性能。

合成了一种含磷二羟基化合物双(3-羟基-苯氧基)苯基磷氧化物(BHPPO),并在此基础上合成了含磷环氧树脂 BHPPO-EP。其结构由 FTIR、MS、NMR 和元素分析得以确定。采用 DDS 为固化剂,用 TGA 和氧指数仪测定其固化物的热降解行为和阻燃特性。BHPPO-EP 比普通含溴阻燃环氧树脂具有更好的热稳定性,其极高的高温残碳率以及高达 34 的极限氧指数证明 BHPPO-EP 是一种阻燃效果优秀的无卤含磷环氧树脂。

用差示扫描量热仪(DSC)研究了含萘环和二环戊二烯环结构环氧树脂 NDEP 和 BHPPO 的等温和非等温固化动力学。改进等转化率法(AICM)用以研究非等温固化过程,其有效活化能在反应初期同 Kissinger 模型所得活化能数据基本一致,之后由于分子运动受阻导致有效活化能升高。在等温固化动力学研究中,观察到自催化现象,利用 Kamal 模型可以较好的拟合反应初期及中期的转化率随时间变化,而到了反应后期,由于交联网络的形成,固化反应有扩散控

制，引入了扩散因子对 Kamal 模型进行了修正。固化物的性能由 DMTA、TGA 和氧指数仪测定，表现出高玻璃化转变温度，良好的热稳定性和阻燃特性。

合成了一种新型含萘环和酰亚胺结构的环氧树脂 BHPD-EP，其化学结构由  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FTIR 和元素分析进行了表征。利用 DSC 放热曲线对 BHPD-EP 和 DDS 的固化动力学进行了研究。固化物性能通过 DMTA 和 TGA 进行了表征，结果显示，BHPD-EP/DDS 固化物具有高玻璃化转变温度和热稳定性。

关键词：环氧树脂，耐热，阻燃，萘环，二环戊二烯，含磷，酰亚胺，固化动力学

## ABSTRACT

Novel heat resistant, flame retardant epoxy resins and curing agents were synthesized. The properties of the cured polymers were investigated by several methods. The relationship of these properties of the cured polymers with the structure of the epoxy resins or curing agents were studied. The cure kinetics of some curing systems were also carefully investigated.

A new epoxy resin containing both naphthalene and dicyclopentadiene (DCPD) group was synthesized to produce a highly heat-resistant network, and the curing behavior was investigated using diaminodiphenylsulfone (DDS) as curing agent. The chemical structures were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Mass Spectrometry (MS), and Gel Filtration Chromatography (GPC) analyses. Dynamic curing behavior was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The physical properties of the resulting polymers were evaluated with dynamic thermal mechanical analyses (DMTA) and thermogravimetric analyses (TGA). The cured polymer showed great improvement in heat resistant property including remarkably higher glass transition temperature ( $T_g$ ) and thermal stability.

A novel novolac curing agent containing both naphthalene and dicyclopentadiene (DCPD) moieties was prepared. The thermal properties of the resulting polymer from diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy resin cured with the novel curing agent were evaluated using DMTA and TGA. Compared with the conventional curing agent, the resulting polymer cured with naphthalene/DCPD novolac shows considerable improvement in heat resistant properties such as higher glass transition temperature ( $T_g$ ) and thermal stability. The result also shows better moisture resistance because of the hydrophobic nature of naphthalene/DCPD structure.

A reactive phosphorus-containing compound, bis-phenoxy (3-hydroxy) phenyl phosphine oxide (BHPPPO) was successfully synthesized to produce the phosphorus-containing flame retardant epoxy resin (BHPPPO-EP). The chemical structures were characterized with FTIR, MS, NMR spectra and elemental analyses.

Thermal degradation behaviors and flame retardant properties of the cured epoxy resins were investigated by TGA and the limiting oxygen index (LOI) test using DDS as curing agent. The cured BHPPO-EP exhibited better stability than the regular bromine containing epoxy resin. The high char yields and the high limiting oxygen index values 34 were also found to certificate the great flame retardancy of this new phosphorus-containing epoxy resin.

The cure kinetics of naphthyl/dicyclopentadiene epoxy resin and bis-phenoxy (3-hydroxy) phosphine oxide (BHPPO) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) under nonisothermal and isothermal condition. The advanced isoconversional method (AICM) was used to study the nonisothermal DSC data, the effective activation energy of the curing system in the early stage agreed with the value calculated from the Kissinger model and then increased because of the hindrance of molecular mobility. Autocatalytic behavior was shown in the isothermal DSC measurement, which was well described by Kamal model in the early curing stage. In the later stage, a crosslinked network structure was formed and the curing reaction was mainly controlled by diffusion. The diffusion factor was introduced to optimize the Kamal model and correct the deviation of the calculated data. The physical properties of the cured polymer were evaluated by DMTA, TGA and limiting oxygen index (LOI) test, which exhibited relatively high glass transition temperature, good thermal stability and flame retardance.

A novel epoxy resin containing imide and naphthyl groups was synthesized to produce heat resistant polymer. The chemical structures were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FTIR spectra and elemental analyses. The curing behavior was investigated by DSC using DDS as curing agent. The physical properties of the cured polymer were evaluated with DMTA and TGA. The cured polymer exhibited great improvement in heat resistant properties including higher glass transition temperature ( $T_g$ ) and better thermal stability.

Keywords: epoxy resin, heat resistant, flame retardant, naphthyl, dicyclopentadiene, phosphorus containing, imide, cure kinetics

## 第 1 章 前言

作为一类重要的热固性聚合物,环氧树脂具有许多独特而优异的性能,当与胺、酸酐、酚醛树脂等类固化剂配合使用,得到的固化物具有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐药品性能和粘结性能,可以作为涂料、浇铸料、模压料、胶粘剂、层压材料应用于航空航天、电子电气、化工、机械、交通运输、土木建筑,食品包装等领域。环氧树脂已成为国民经济发展中不可缺少的重要材料,其产量和应用水平也能从一个侧面反映一个国家的工业技术的发达程度。近年来新技术行业的不断发展,对环氧树脂的性能和用途提出了更高的要求,环氧树脂高性能化成为当今合成树脂领域一重要研究课题。

随着电气、电子工业尖端领域的飞速发展,对电子设备的耐热性、耐湿性等提出了更高要求,通用型双酚 A 二缩水甘油醚类环氧树脂,固化后具有基本力学强度和成本上的优势,但是,即使采用特殊类型芳香族类固化剂,制品耐热性仍不能满足各类耐高温绝缘材料,电子电器封装材料以及特种复合材料在高温下长寿命使用的要求。开发高热级环氧树脂变得十分重要并成为目前国内外环氧树脂领域研究开发的热点。此外,普通环氧树脂属于易燃材料,而电子电工行业对所用材料的阻燃性亦有较为苛刻的要求,常用的溴化环氧树脂在使用和回收过程中,由于分解产生大量有害气体,受到严格的环保限制,已经在许多国家和地区开始禁用,不得不逐渐退出市场。研究开发新型无卤阻燃环氧树脂体系成为这一领域的研究热点,其中引入磷结构由于其低烟、低毒、高效的特点而备受关注。

本文以提高耐热性、阻燃性为环氧树脂高性能化切入点,从聚合物分子设计角度着手,以刚性结构的萘环、疏水性结构二环戊二烯环、耐热性结构酰亚胺、阻燃性结构二氯氧磷为基础分别构筑环氧树脂体系分子结构,合成了数种全新的环氧树脂和固化剂。通过各类仪器分析手段对其结构进行表征和确认,研究了固化反应动力学并分析固化反应历程,对固化物的物理性能进行了测定、讨论和评价,部分指标对比国内外工业化产品以及相关文献报道处于高端水平。此外,结合生产条件,对部分反应条件进行了优化比较,为可能实施的工业化生产提供了参考。

## 第 2 章 文献综述

### 2.1 环氧树脂

环氧树脂 (Epoxy resin EP) 是泛指含有两个或者两个以上环氧基团, 以脂肪族、脂环族或者芳香族等有机化合物为骨架并能通过环氧基团反应形成有用的热固性产物的高分子低聚体 (Oligomer)。环氧树脂本身在常温下是一类从液态到粘稠态、固态的物质。它几乎没有单独的使用价值, 只有和固化剂反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物才有应用价值<sup>[1, 2]</sup>。最为典型的双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂结构如图 2.1 所示

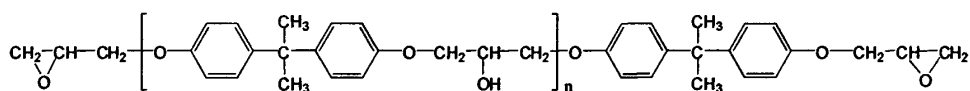


图 2-1 双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂

#### 2.1.1 环氧树脂的发展简史

环氧树脂的发展经历了从发明问世、规模化生产、应用领域拓展以及高性能化四个阶段。

##### 2.1.1.1 环氧树脂的发明问世

1891 年, 德国的 Lindmann 利用对苯二酚和环氧氯丙烷反应生成了树枝状产物, 并使用酸酐将其固化。1909 年俄国化学家 Prileschajew 发现用过氧化苯甲醚和烯烃反应可生成环氧化合物。虽然两次化学上的发现并未使环氧树脂得以真正意义上的发明, 却为之后环氧树脂的发展奠定了基础, 时至今日, 这两种化学反应, 活泼氢原子取代和烯类化合物双键氧化, 仍然是环氧树脂合成的主要途径。1930 年之后的几年间, 瑞士的 Pierre Castan 和美国的 S.O.Greenlee 对上述化合物进行了更为深入的研究, 用有机多元胺或酸酐类化合物与树脂反应, 得到的固化物具有很高的粘结强度, 揭示了环氧树脂重要的应用价值, 从而引起了广泛的关注。这一系列的研究成果促使了环氧树脂的工业化发展, 1947 年, 美国的

Devoe&Raynolads 公司第一次进行了环氧树脂具有工业价值的生产,它开辟了环氧氯丙烷—双酚 A 树脂的技术历史,这种树脂几乎能与大多数其他热固性塑料的性能相媲美,在一些特种应用领域其性能优于酚醛树脂和聚酯。

#### 2.1.1.2 环氧树脂的规模化生产

20 世纪 50 年代后期, Ciba 和 Devoe&Raynolds 两家公司继续研究缩水甘油醚型环氧树脂,而环氧氯丙烷和双酚 A 也在壳牌化学公司,联碳塑料公司大量的生产,并以此为契机集中开发了环氧树脂的生产。1955 年, Dow 化学公司和 Reichhold 化合物公司也建立了环氧树脂生产线。在普通双酚 A 环氧树脂生产应用的同时,一些新型的环氧树脂品种也相继问世,如脂环族环氧树脂、酚醛环氧树脂、邻甲酚醛环氧树脂等。到二十世纪六十年代,双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂质量明显提高,并形成了对应多种平均相对分子质量的牌号。

与此同时,世界其他国家也开始了环氧树脂的研究和生产,中国的环氧树脂研究开始于 1956 年,在沈阳、上海两地首先获得成功,并于 1958 年在上海和无锡开始了工业化生产,并逐步发展到多个牌号的环氧树脂,广泛用于涂料、胶粘剂等领域。

#### 2.1.1.3 环氧树脂的应用领域拓展

上世纪 60 年代末 70 年代初开始,环氧树脂在世界范围内开始迅速的发展,应用领域也不局限于早期的胶粘剂等,世界各国都开始制造双酚 A 型环氧树脂并不断改进工艺条件,控制树脂固化物氯含量以满足电子级应用。为提高树脂耐候性开发了五元环结构环氧、氢化双酚 A 环氧,为提高树脂阻燃性四溴双酚 A 环氧问世。80 年代开始,为满足复合材料工业的要求,复合胺、酚醛结构的多官能团环氧树脂不断被开发。由于环氧树脂品种的增加,其应用已拓展到从高新技术领域到日常生活用品的各个方面,例如食品罐头内层涂料,机械土木建中用胶粘剂、电子电器绝缘材料、航空航天用复合材料等。从国外报道的大量专利可以发现,在这段时间内环氧树脂的品种大量的增加,与之配套的固化剂也多种多样,环氧树脂已经成为热固性树脂中研究开发最为活跃的品种。

#### 2.1.1.4 环氧树脂的高性能化

进入上世纪 90 年代,材料科学特别是聚合物科学的发展给环氧树脂带来了更多的应用元素,热塑性聚合物改性环氧树脂、纳米粒子增强环氧树脂、热致液

晶聚合物增韧环氧树脂等方向的发展,一定程度弥补了环氧树脂性脆、抗冲击性差、耐热性有限等缺点。而现代化测试手段和仪器的普及,让研究者有了更多更好的条件研究新型结构的环氧树脂,结合构效关系,从底层分子结构构建开始设计具有某一特殊性能的环氧树脂,使用各种改性方法并借助先进仪器表征,从而实现环氧树脂的高性能化已经成为当今的研究方法和趋势。而各行各业飞速发展的连带效应,对新材料的要求越来越高,也促使环氧树脂不断向高性能化发展。其中,电子电器工业的飞速发展以及复合材料应用的不断拓展,对所用环氧树脂的耐热性、耐湿性、阻燃性提出了更为苛刻的要求,这方面的研究是当前环氧树脂高性能化的研究热点。

## 2.1.2 环氧树脂的性能和应用特点

环氧树脂中含有较高反应活性的环氧基团,除此之外大多数还含有羟基、醚键等活性和极性基团,与其他热固性树脂相比,环氧树脂的牌号最多,与之配套的固化剂也各式各样,可以进行多种的组配获得性能优异、各具特色的环氧树脂固化体系,从而满足不同应用领域和使用场合的需要。

### 2.1.2.1 环氧树脂的性能特性<sup>[3]</sup>

#### (1) 粘接强度高, 粘接面广

环氧树脂的结构中具有羟基、醚键和活性极大的环氧基,他们使环氧树脂的分子和相邻界面产生电磁吸附或化学键,尤其是环氧基又能在固化剂的作用下发生交联聚合反应生成三向网状结构的大分子,分子本身有了一定的内聚力。因此环氧树脂型胶黏剂粘接性特别强,除了聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯不能用环氧树脂胶黏剂直接粘接外,对于绝大多数的金属和非金属都具有良好的粘接性。而且与许多非金属材料如玻璃、陶瓷、木材等的粘结强度往往达到或者超过材料本身的强度,因此可用于许多受力结构件中,是结构型胶黏剂的主要组成之一。

#### (2) 固化收缩率低

环氧树脂的固化主要是依靠环氧基的开环加成聚合,因此固化过程中不产生低分子物;双酚 A 型环氧树脂本身具有仲羟基,再加上环氧基固化时派生的部分残留羟基,它们的氢键缔合作用使分子排列紧密,因此环氧树脂的固化收缩率是热固性树脂中最低的品种之一,一般仅为 1%~2%。如果选用适当的填料可以



使收缩率降至 0.2%左右。

### (3) 稳定性好

环氧树脂只要不含有酸、碱、盐等杂质，使不易变质的，如果贮存得当（如密封、不受潮、不遇高温），可以有 1 年的使用寿命，超期后若检验合格仍可使用。固化后的环氧树脂具有优良的化学稳定性。其耐酸、碱、盐等多种介质服饰的性能优于酚醛树脂和不饱和聚酯等热固性树脂。

### (4) 优良的电绝缘性

完全固化后的环氧树脂不再具有活性基团和游离离子，因此具有优异的电绝缘性，在热固性树脂中也是最好的品种之一。

### (5) 机械强度高

固化后的环氧树脂具有很强的内聚力，而分子结构致密，所以其机械性能相对高于酚醛树脂和不饱和聚酯树脂。

### (6) 良好的加工性

固化前的环氧树脂是热塑性的，低分子量呈液体，中、高分子量呈固体，加热可降低树脂的黏度。在树脂的软化点以上温度范围下环氧树脂和固化剂，其他助剂、填料有良好的混容性。由于在固化过程中没有低分子物质放出，可以在常压下成型，不要求排气或变动压力，因此操作十分方便。

#### 2.1.2.2 环氧树脂的应用特点

环氧树脂在应用中最大的特点为使用灵活，灵活性包括配方设计的多样性和固化体系及条件的灵活性。对应不同的使用性能要求，可以从多种多样的环氧树脂品种和配套固化剂中设计出有针对性的配方，从而得到所需性能的固化物，这是环氧树脂应用的一大优点。而在固化体系和条件的选择和控制上，不同的体系可能在低温、室温、中温或高温固化，能在潮湿表面固化，能快速固化、也能在使用中缓慢固化，因此对施工和加工的适应性很强，在许多领域能灵活应用。近年来对环氧树脂固化反应动力学和机理的研究也使控制环氧树脂的固化历程来一定程度地控制固化物性能这一关键技术逐渐成熟。

然而和酚醛树脂和不饱和聚酯相比，环氧树脂的价格总体是偏高的，从而在某些领域的应用受到了一定的影响，但是由于其优异的性能，在许多综合性能要

求高的领域，环氧树脂的应用是非常广泛的。

## 2.1.3 环氧树脂的应用领域及发展方向

### 2.1.3.1 环氧树脂的应用领域

环氧树脂的应用领域在发展的过程中不断的拓展，在各个领域应用所占环氧树脂总量比例也在每年变化，如今其应用领域主要集中在涂料、胶黏剂、电子电器材料、工程塑料和复合材料和土建材料几个方面。在上世纪 90 年代，环氧涂料的消费比重占环氧树脂总量的一半左右，随着各行业的发展以及新型环氧树脂的工业化生产，如电子电气工业走出了短暂的不景气，对电子组件和线路器件的绝缘材料、半导体元器件的封装材料需求量增大，以及复合材料应用的普及对基体树脂需求的变化，促使环氧树脂各主要应用领域需求量也发生着变化。

在我国，1998 年环氧树脂总消费量为 12 万吨，其中涂料行业占 45%、复合材料占 38%、电子电气行业占 13%、胶黏剂占 3%、其他 1%。而到了 04 年，我国环氧树脂总消费量逼近 60 万吨，比上年增长 33%，其中涂料行业占 36%、复合材料占 29%、电子电气占 12%，胶黏剂占 6%、其他占 17%。而到了 2007 年，我国环氧树脂年消费量达到 100 万吨，相比于近年来世界环氧树脂总消费量年均 4% 左右的增长，我国对环氧树脂的需求量无疑是大幅度的增长，这与我国近十年来经济的飞速发展有关，也与我国环氧树脂发展状况有关。而在各个领域的消费量也发生着变化，基数上无疑是增加的，但在我国环氧树脂的应用范围仍然在拓展。

### 2.1.3.2 环氧树脂的发展方向

环氧树脂技术向高性能化、高附加值发展，重视环境保护和生产的安全性方向发展。特殊结构环氧树脂和助剂产品向着精细化、功能化、能在特殊环境下固化发展。固化物具有高强度、耐辐射、耐高低温方向发展。具体到技术开发手段，可以分为以下几种：

#### 1. 通过热塑性聚合物改性环氧树脂

随着高分子物理和化学学科的发展，通过化学或者非化学方法共混以及制备聚合物合金的方法改善传统环氧树脂的性能。在早期的改性研究中，环氧树脂的改性一直限制在橡胶方面，例如端羧基丁腈橡胶、端羟基丁腈橡胶、聚硫橡胶等。

橡胶相引入环氧树脂基体以后能起到较好的引发裂纹和剪切带的作用,同时裂纹在扩展时又能被柔性的橡胶粒子终止,从而起到增韧的作用。近年来,丙烯酸类改性环氧树脂在增韧方面表现出良好效果,在丙烯酸酯聚合物上引入活性基团,利用活性基团与环氧树脂的环氧基团或羟基反应,形成共聚物,增加两相间的相容性。利用丙烯酸酯弹性粒子作增韧剂来降低环氧树脂的内应力,还可以使用丙烯酸酯交联成网络结构与环氧树脂组成互穿网络结构(IPN)来达到增韧的目的。此外,利用双马来酰亚胺、聚酰胺酸、聚酰亚胺接枝或者共混改性环氧树脂能一定程度提到耐热性,而热致型液晶聚合物也是一类良好的环氧树脂改性剂,少量热致液晶聚合物引入环氧树脂固化体系能同时提高其韧性和耐热性。上述的改性方法能在保留环氧树脂本身结构的基础上实现环氧树脂固化物性能的提高,简便灵活,能一定程度满足某些方面应用,但大多数提高幅度有限。

## 2. 无机纳米粒子改性环氧树脂

纳米粒子的尺寸界定在 1~100nm 之间,具有极高的比表面积,表面活性很高。将纳米粒子引入到环氧树脂体系中,能与环氧树脂形成远大于范德华力的作用力,具有非常理想的界面,能起到很好的引发微裂纹、吸收能量的作用,从而增加环氧树脂的韧性。同时,某些体系中环氧树脂的耐热性能也通常因为无机纳米粒子的引入而提高。常用的纳米粒子包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、黏土等。引入的方法有直接共混,或是纳米粒子表面改性引入活性基团并在环氧树脂合成中原位反应等。纳米材料和技术的为环氧树脂的发展起到了推动作用,特别在复合材料领域实现了环氧树脂的高性能化。

## 3. 合成新型分子结构环氧树脂

实现环氧树脂高性能化最为行之有效的手段是合成具有特殊分子结构的环氧树脂及其固化剂。例如在环氧树脂中引入刚性基团能提高其耐热性,引入含溴含磷结构能提高其阻燃性,合成热致液晶结构环氧树脂能提高其韧性等等。从分子设计角度出发合成新型环氧树脂相比于改性环氧树脂,性能提高幅度大,技术难度高,能充分利用高分子科学发展各领域的成果,但多数仍停留在基础研究阶段,离工业化有一定距离。尽管如此,无论是作为技术储备或是科学探索,各种新型结构的环氧树脂的开发仍是国内外研究最为活跃的领域。而随着现代化分析手段的不断发展和普及,合成研究的周期也逐步缩短,大量相关文献报道也迅

速不断的出现。本文工作中的耐热、阻燃环氧树脂就是基于新型分子结构骨架的构建。

#### 4. 环境友好型合成工艺及产品

化学工业的发展给人类所处的环境带来了许许多多的负面影响，人们也越来越意识到环境污染和破坏的严重性和长期性，环境友好型的合成工艺及产品受到人们极大的关注。环氧树脂的传统应用中，涂料是其中一个重要组成部分，环氧涂料的发展趋势是降低污染、提高质量和安全性，特别是水性环氧体系的品种开发和质量提高以替代传统溶剂型体系，会在汽车、家电、食品、建筑等应用领域获得突破性的进展。 又如在阻燃环氧树脂研究领域，传统含溴环氧树脂具有和好的阻燃性，也是目前使用最多的环氧阻燃材料，但是含溴环氧树脂在高温裂解和燃烧时，产生有毒有致癌作用的多溴二苯并呋喃和溴化二苯二恶英，对人体和大气环境产生有害影响，针对这些问题国内外学者研究了反应型含磷阻燃环氧树脂及固化剂，尽管合成相对复杂，原料价格较贵，但由于含磷环氧树脂阻燃性好，且具有燃烧时低烟低毒的特点，成为阻燃环氧技术开发的方向。本文工作中的无卤阻燃环氧树脂即是以此为切入点设计合成的。

## 2.2 高耐热环氧树脂研究进展

### 2.2.1 开发高耐热环氧树脂的意义

提高耐热性是环氧树脂高性能化研究的最为重要的方向之一。总所周知，环氧树脂具有优异的电气绝缘性能，良好的粘接强度、机械性能和操作工艺性，被广泛用于电气、电子等产品的制造。随着电气、电子工业的发展，对绝缘材料的耐热性、耐湿性等提出了更高要求，以保证电气、电子产品的寿命及可靠性。尤其在电子封装材料的应用上，随着封装材料由陶瓷封装被塑料封装取代，其中应用环氧树脂已占 90% 以上，电子元件的小型化，集成化使发热量增加，对封装材料提出了新的耐热要求，例如薄型封装器件安装在印刷线路板上时，要把封装件整体放入锡浴中浸渍，这种焊接工艺要经受 200℃ 以上的高温<sup>[4]</sup>。此外，环氧树脂因具有良好的机械性能广泛用作符合材料的基体，随着复合材料应用的不断发展，尤其在航空航天、国防等高科技领域，由于使用条件苛刻，对材料的耐热性提出更为严格的要求，所以开发高耐热型环氧树脂变的十分重要。

## 2.2.2 提高环氧树脂耐热性的途径和研究进展

聚合物材料性能和分子结构有极大关联性,环氧树脂亦不例外。环氧树脂固化物耐热性主要取决于环氧树脂本身的分子骨架结构,同时与固化剂、固化工艺、交联情况以及使用的改性填料有关。所以从合成角度出发,合成新型结构的耐热环氧树脂是一主要途径,在树脂分子骨架中引入含有刚性基团,如苯环、萘环、联苯、脂肪环、杂环和稠环结构等,热稳定性较好的其他基团结构如酰亚胺结构,有机硅结构等,新型热致液晶环氧树脂较普通型环氧树脂耐热性也有一定程度提高。此外,增加环氧树脂的交联密度对增加固化物耐热性也有一定效果<sup>[5,6]</sup>。固化剂的选用对环氧树脂固化物耐热性能的影响也是巨大的,含有刚性基团的固化剂如 4,4'-二氨基二苯基砵 (DDS)、苯二胺、二氨基二苯甲烷、酚醛树脂,或是合成的新型结构耐热固化剂,配合特殊结构的环氧树脂使用才能使固化物具有卓越的耐高温性能<sup>[7]</sup>。添加剂和填料,尤其是无机纳米粒子改性的环氧树脂,由于纳米粒子的引入,也能提高树脂固化物的耐热性能。

### 2.2.2.1 环氧树脂分子骨架中引入刚性基团

具有芳环刚性结构的聚合物具有优良的耐热性能,例如苯环、萘环、联苯、稠环结构的引入,使聚合物骨架结构刚度提高,尤其是平面结构的芳环分子易于紧密堆积,分子旋转运动受到限制,从而耐热性得到提高。主链结构引入此类基团是耐热型环氧树脂的研究开始较早,但是由于优异的性能和效果,一直以来是增加环氧树脂耐热性的研究热点。

#### 1. 苯系骨架

目前国外各大环氧树脂公司耐热型环氧树脂产品大都是苯环与其他刚性基团连接构成主链结构。例如常见的邻甲酚醛型环氧树脂,是国外在上世纪为适应半导体工业和电子工业的高速发展而开发的一种多官能团缩水甘油醚型环氧树脂,分子结构式如图 2-2 所示:

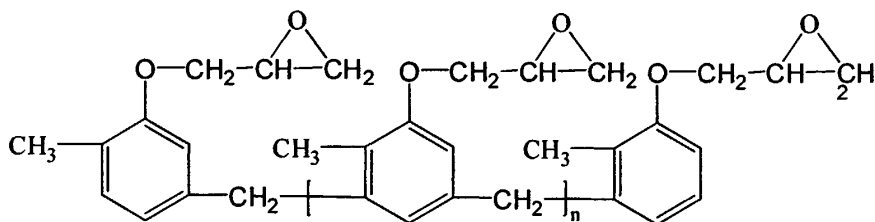


图 2-2. 邻甲酚醛环氧树脂结构

从分子结构中可以看出, 每一个苯环上连接有一个环氧基团, 与软化点在  $70\sim 80^{\circ}\text{C}$  区间的双酚 A 型环氧树脂 (环氧值为 0.2) 相比, 邻甲酚醛环氧树脂的环氧值高达 0.5 以上, 树脂固化时能够提供 2.5 倍的交联点, 极易形成高交联密度的三维结构, 加之固化物富含酚醛骨架, 表现出优异的热稳定性、机械强度、电气绝缘性能、耐水性、耐化学药品性和较高的玻璃化温度。我国巴陵石化等公司开始生产此类环氧树脂时间较晚, 其邻甲酚醛特种环氧树脂产品被国内用户广泛认可, 打破了该产品由国外公司长期垄断的局面, 2007 年甚至出现供不应求的状况。与此同时, 在邻甲酚醛环氧树脂技术方面领先的日本、美国、瑞士等生产公司产品质量和生产工艺仍保持先进, 令人注意的是, 三大环氧树脂生产公司之一的 Huntsman Advanced Materials (原 Ciba-Gergy) 公司正在削减其邻甲酚醛环氧树脂的产量, 产品的 90% 原本销往发展中国家。让人喜忧参半, 可喜的是我国邻甲酚醛环氧树脂从上世纪 80 年代开始研制开发, 到 90 年代取得研制成功, 再到之后的投产显示了我国耐热环氧树脂领域的研发和自主创新的能力, 而此类产品在国外已经早已度过产品生命周期的成长阶段, 利润率以及现时技术含量已经大幅下降, 我国的耐热环氧树脂工业化生产仍然落后于国外, 如此状况更是鞭策我们的科研工作者不断努力追赶。

除上述的邻甲酚醛环氧树脂外, Huntsman 公司另一种苯系骨架环氧树脂 Tactix 556, 其结构如图 2-3 所示, 将疏水性的二环戊二烯 (DCPD) 引入到苯系骨架环氧树脂, 是一种高耐热的环氧树脂产品品种, 与 DDS 固化后得到产物可以在  $200^{\circ}\text{C}$  以上, 各项指标高于邻甲酚醛环氧树脂, Tactix 556 主要用作高耐热复合材料的基体树脂, 同类产品在日本油化等公司也有生产。

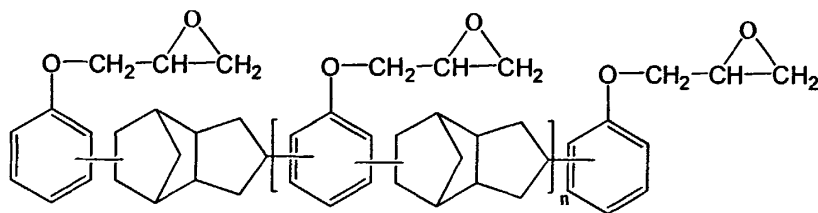


图 2-3. Tactix 556 环氧树脂结构

Lin CH 等人<sup>[8]</sup>2002 年报道用 2,6-二甲基苯酚和二环戊二烯为起始原料合成了另一种含苯环和二环戊二烯结构的环氧树脂, 结构如图 2-4 所示, 以 DDS、4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)为固化剂固化, 固化条件  $160^{\circ}\text{C}1\text{h}$ ,  $180^{\circ}\text{C}2\text{h}$ ,  $200^{\circ}\text{C}2\text{h}$ ,

所得固化物玻璃化转变温度分别为 184.5℃ 和 188.3℃, 同时产物具有良好的耐水性能, 较高的热分解温度, 可以满足电子封装材料使用的要求。Lin CH 等人<sup>[9]</sup>还报道了另一种柠檬烯/苯酚结构的环氧树脂, 并对其反应机理进行了研究, 固化产物也具有一定的耐热性。

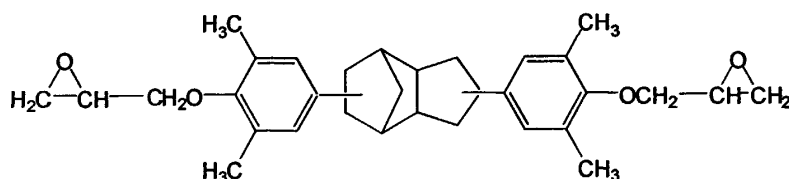


图 2-4 2,6-二甲苯酚/二环戊二烯环氧树脂

北京化工大学于萌<sup>[10]</sup>、王涛<sup>[11]</sup>等人(2006-2007 年)也在苯酚双环戊二烯以及邻甲苯酚双环戊二烯环氧树脂合成方面有一定程度研究, 其中邻甲苯酚双环戊二烯环氧树脂在邻甲酚醛环氧树脂的基础上引入疏水的双环戊二烯基团, 以甲基六氢苯酐为固化剂, 添加入 E-51 普通双酚 A 型环氧树脂中, 其玻璃化转变温度提高约 20℃。

苯系骨架环氧树脂相对普通双酚 A 型环氧树脂, 耐热性有一定提高, 部分产品已经较为成熟并工业化生产, 骨架中除了苯环, 还需要增加交联密度或是引入其他基团来辅助提高树脂耐热性。此类方法简单可行, 合成难度相对较小, 相比萘系等骨架, 对环氧树脂耐热性提高贡献有限, 但作为耐热型环氧树脂的研究基础仍是必不可少的。

## 2. 萘系骨架

赋予环氧树脂骨架本身以高刚性方面, 萘系骨架是最为令人瞩目的, 日本化药公司等专利报道了介绍了几种典型的耐热型萘系骨架环氧树脂<sup>[6]</sup>, 如图 2-5 所示。由于萘环的高度共轭双键, 比苯环结构环氧树脂具有更好的耐热性。平面的萘环易于紧密堆积, 用萘环代替苯环不但不会降低环氧树脂单体的加工性能和固化物耐水性能, 而且能提高固化物的玻璃化转变温度, 并同时提高耐焊接热特性和耐水特性, 降低热膨胀系数。

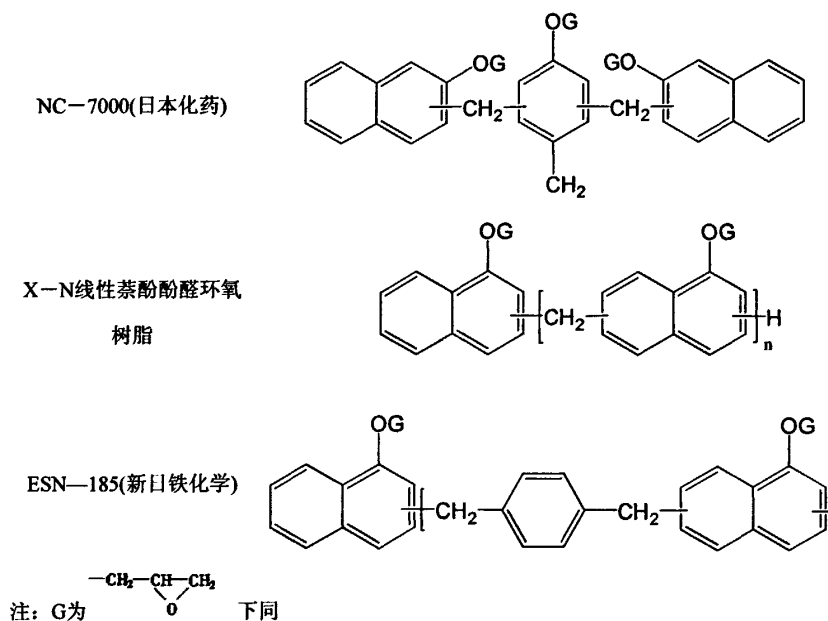


图 2-5 几种萘系骨架环氧树脂

Wang CS 等人<sup>[12]</sup>1998 年报道合成了一种侧链含萘环的类双酚 A 结构环氧树脂, 首先用原料萘甲酚和 2,6-二甲基苯酚反应合成双(4-羟基-3,5-二甲苯基)萘甲烷, 再与环氧氯丙烷反应得到其缩水甘油醚树脂产物, 结构如图 2-5 所示, 从树脂结构可以发现, 相比于双酚 A 型环氧树脂, 其两个相邻苯环中间亚甲基上一个氢被萘基取代。经 DDM 固化, 所得固化物具有良好的热稳定性, 氮气气氛中初始失重温度达 377℃ 以上, 并且具有较高的玻璃化转变温度, 较好的耐湿性和较低的热膨胀系数。

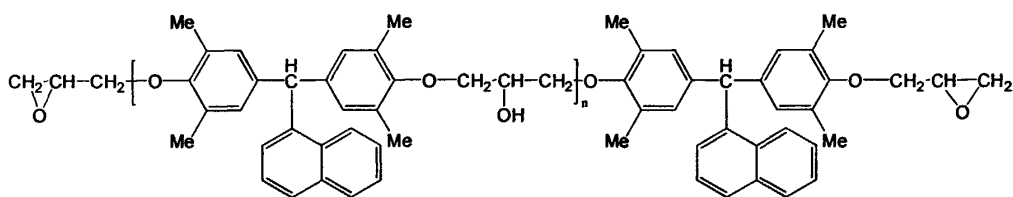


图 2-5 侧链萘环结构的环氧树脂

Wang CS 等人<sup>[13]</sup>以 2-萘酚为原料, 以亚甲基和苯酚相连, 在与环氧氯丙烷反应合成萘环主链结构三官能团环氧树脂, 采用 DDS 固化, 并与其他苯环结构三官能团环氧树脂比较, 结果表明, 所得三官能团的 2,6-二(2-萘酚-1-萘甲基)-4-甲苯缩水甘油醚固化物玻璃化转变温度最高而吸湿性最低, 更是证明萘环的引入



相比苯环在增加环氧树脂固化物耐热性方面具有更好的效果。

Wang CS 等人<sup>[14]</sup>另外以 2,7-二萘酚为原料,萘环间由亚甲基或苯基相连的系列多官能团萘环骨架环氧树脂(如图 2-6 所示),并以双酚 A 二氰酸酯为固化剂固化,所得固化物具有比传统双酚 A 型环氧树脂更高的玻璃化转变温度和热稳定性,并且随着官能度的增加,耐热性能提高。此外,固化树脂具有良好的耐水性能,可满足电子封装材料要求。

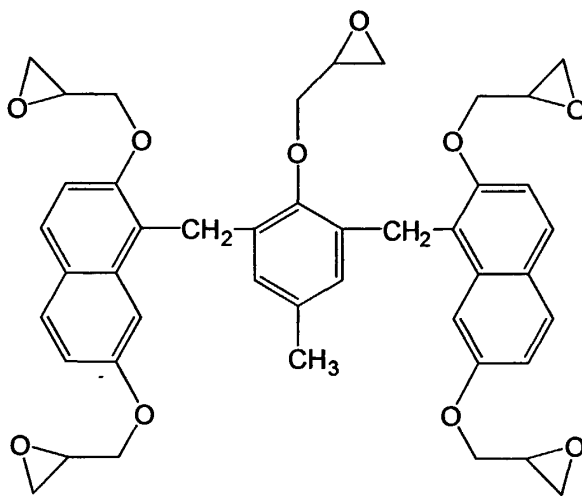


图 2-6 含萘环结构多官能团环氧树脂

Kaji M 等人<sup>[15]</sup>以 1-萘酚和 1,4-二(1-羟基-1-甲基-乙基)苯为原料,将苯环间隔引入到两个萘环中间,得到 1,4-二异丙基苯桥联萘系骨架环氧树脂,结构如图 2-7 所示,并和同种结构苯系环氧树脂对比,以酚醛树脂为固化剂, DSC 固化曲线表明,萘系骨架环氧树脂固化反应温度较苯系树脂高,其固化反应活性较低,但得到的固化物玻璃化温度以及弯曲模量更高,且热膨胀系数和吸水性更低。

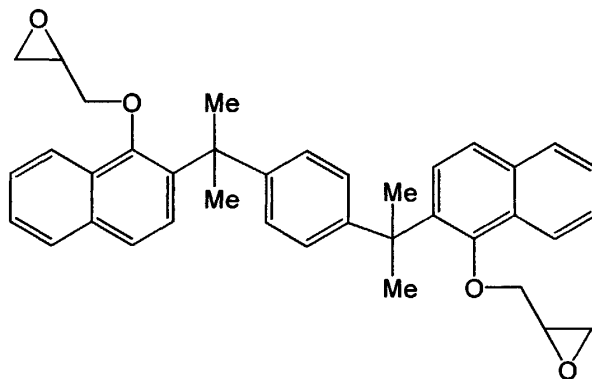


图 2-7 1,4-二异丙基苯桥联萘系骨架环氧树脂

Ho TH 等人<sup>[16]</sup>用对苯二甲醇与 2,7-二萘酚、2-萘酚和苯酚分别进行缩合反应, 所得产物结构分别如图 2-8(a)(b)(c)所示, 再经环氧氯丙烷环氧化反应得到酚醛型环氧树脂。以酚醛树脂为固化剂, 所得固化物中, 2,7-二萘酚反应产物具有最好的耐热性能, 其玻璃化温度达到 226℃, 2-萘酚次之, 而苯酚反应产物最低, 仅为 150℃, 证明了萘环的引入可以显著提高环氧树脂固化物的玻璃化转变温度, 而官能度的提高, 使交联密度增大, 玻璃化温度可再次增加。初始热分解温度表现出同样的趋势。

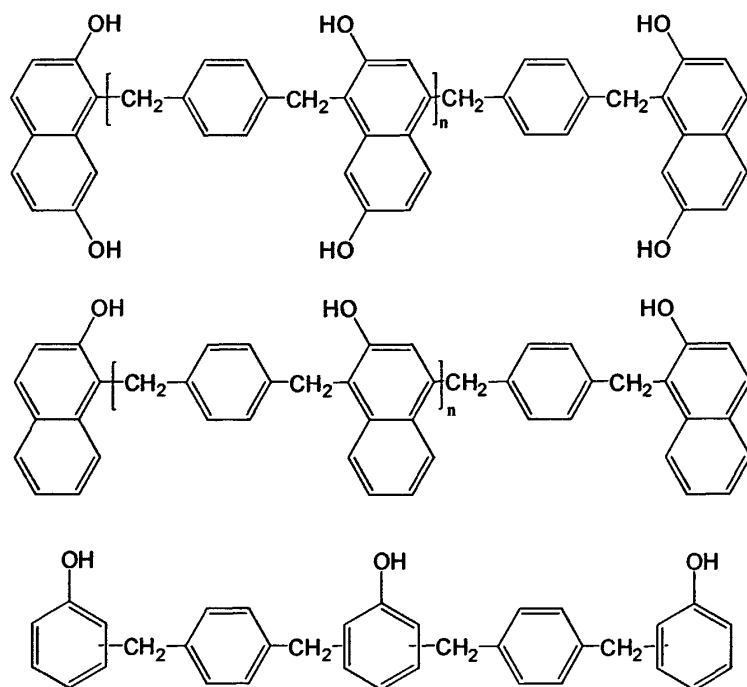


图 2-8 含萘环结构酚醛产物

Duann YF 等人<sup>[17]</sup>合成了系列二官能度苯系、联苯和萘系骨架环氧树脂, 以 DDM 为固化剂, 对固化物的热稳定性进行了比较, 发现联苯和萘系环氧树脂具有相对较高的玻璃化转变温度, 可达 200℃左右, 而含氮元素的环氧树脂具有更高的残碳率。

Xu K 等人<sup>[18]</sup>以 1-萘酚、2-萘酚和柠檬烯为原料, 合成了一种新型结构的萘系环氧树脂, 分别同双氰胺(DICY)以及酚醛树脂固化, 得到固化产物具有良好的热稳定性, 特别是与酚醛树脂固化产物玻璃化转变温度达到 206℃, 而且耐湿性也相当优异。Xu K 等人<sup>[19]</sup>还继续研究了两个萘环之间不同尺寸基团桥联的萘系环氧树脂, 直接相连的萘环、亚甲基桥联萘环以及前述的柠檬烯结构桥联萘环树

脂，结构如图 2-9 所示。当采用双氰胺为固化剂固化，固化反应活性随桥联基团尺寸的增大而降低。

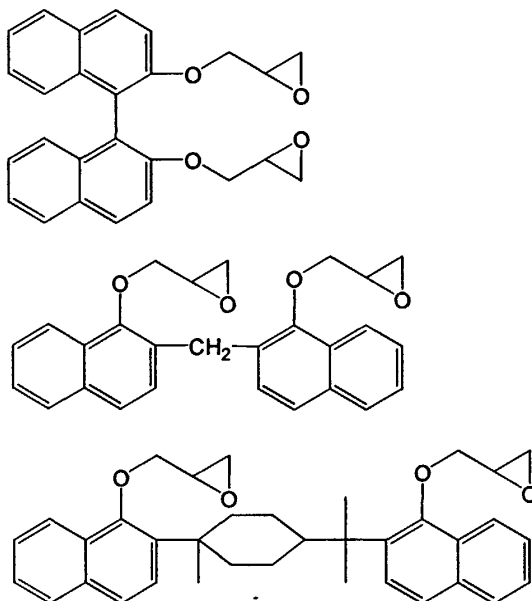


图 2-9 桥联萘环结构环氧树脂

Pang GY 等人<sup>[20]</sup> 2007 年报道了一种基于双酚 A 结构的萘系耐热型环氧树脂，首先以 1-萘甲醛和双酚 A 为主要原料合成萘环结构酚醛树脂，再经环氧化反应得到含萘环结构酚醛型环氧树脂，结构如图 2-10 所示，选用 DDS 为固化剂，即便是将该树脂掺入普通双酚 A 型环氧树脂中与 DDS 固化，得到的固化物亦表现出较高的玻璃化转变温度，同时具有较低的吸水率。

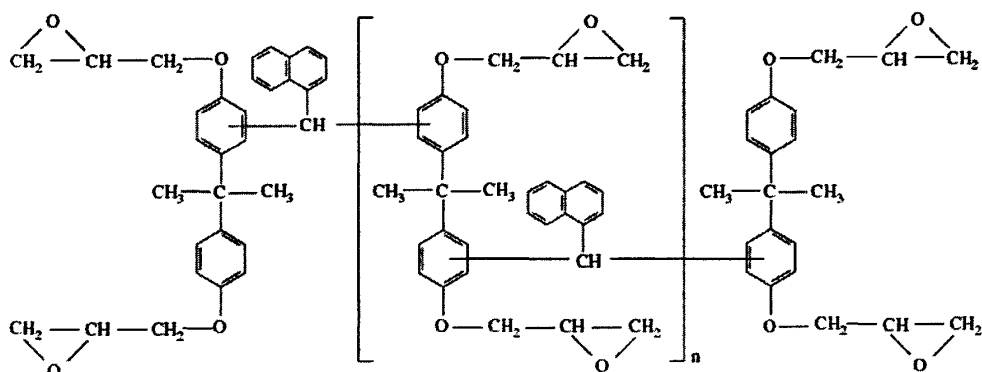


图 2-10 萘环/双酚 A 结构酚醛型环氧树脂

除上述萘系骨架环氧树脂之外，液晶环氧树脂也因为其较好的耐热性能而受

到关注,普通的液晶环氧树脂因含有较多的柔性间隔基团,其耐热性并未达到最佳,因此将刚性的萘环引入到液晶环氧树脂骨架中,其耐热性可以明显增加。如 Lee JY 等人<sup>[21]</sup>以 2,7-二萘酚为原料合成了萘系液晶基元的环氧树脂,其结构如图 2-11 所示,通过固化剂 DDM 和 DDS 高温固化,所得固化物玻璃化温度达到 246℃ 和 247℃,初始热分解温度在 330℃ 左右。

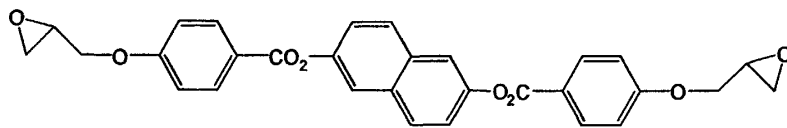


图 2-11 基于萘系骨架结构的液晶环氧树脂

### 3. 联苯骨架

联苯结构多见于液晶环氧树脂中,总体上联苯结构的引入较苯系环氧树脂,对环氧树脂的耐热型提升有一定作用,较萘系结构环氧树脂其提升幅度略小。

Kaji M 等人<sup>[22]</sup>合成了联苯结构酚醛型环氧树脂,采用酚醛树脂为固化剂,150℃ 固化 3min,然后 180℃ 后固化 12h,所得固化物玻璃化转变温度为 139℃,和同类结构苯系酚醛环氧树脂比较,采用同样的固化工艺条件,联苯结构环氧树脂具有更高的玻璃化转变温度和热分解温度,联苯结构的引入较苯环更能增加环氧树脂的耐热性能。

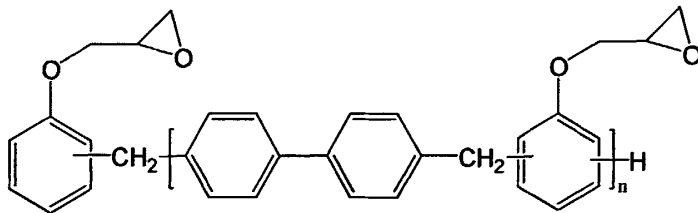


图 2-12 联苯结构酚醛型环氧树脂

Lee JY 等人<sup>[23]</sup>以 4,4'-联苯二酚为原料合成了两种液晶环氧树脂 BP1 和 BP2,其结构如图 2-13 所示,采用 4,4'-二氨基二苯醚(DDE)和 DDS 为固化剂,BP1 具有比 BP2 更高的固化反应活性,同时发现 BP2 和 DDE 以及 DDS 非等温固化中,在 300℃ 以上出现再次的放热现象,而所得固化产物均表现出较高的玻璃化转变温度。通过 BP1 和 BP2 的比较也能发现,对于联苯结构的液晶环氧树脂,增加其长径比可以一定程度的增加其热稳定性。

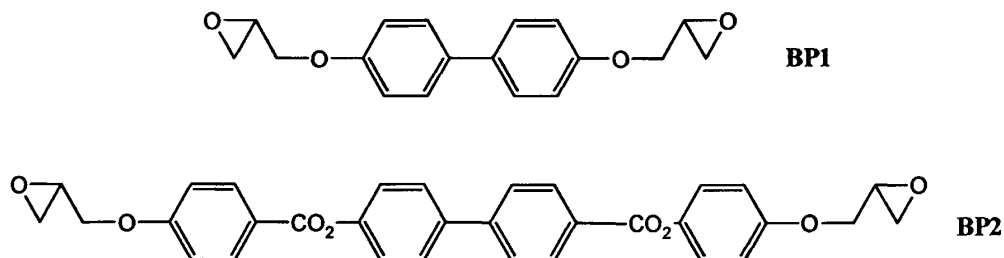


图 2-13 联苯型液晶环氧树脂

Cai ZQ 等人<sup>[24,25]</sup>以 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联苯二酚为原料, 合成了有较高长径比的四甲基联苯结构的液晶环氧树脂, 其结构如图 2-14 所示。选用 DDS 为固化剂, 研究了其固化行为, 用偏光显微镜观察到相列型和近晶型液晶态等多介晶相态。并在固化体系中引入有机化处理蒙脱土, 得到固化物玻璃化温度最高达 183.2℃。

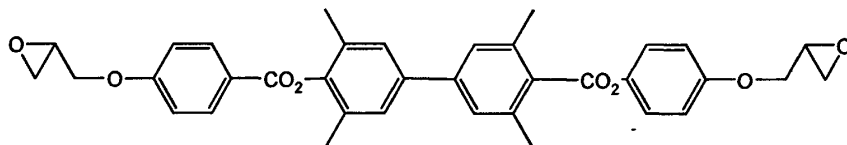


图 2-14 四甲基联苯型液晶环氧树脂

Gao ZY 等人<sup>[26]</sup> 2007 年也报道了一种二甲基联苯结构液晶环氧树脂, 原料选用 3,3'-二甲基-4,4'-联苯二胺和对羟基苯甲醛, 通过甲亚胺结构将苯环和联苯相连, 再经过环氧氯丙烷环氧化反应, 得到具有一种具有较高长径比的液晶环氧树脂 BMPE, 其结构如图 2-15 所示, 选用 DDS 作为固化剂固化后, 固化物玻璃化转变温度为 213℃, Gao ZY 等人还将这种环氧树脂掺入普通双酚 A 环氧树脂/DDS 固化体系中, 随着 BMPE 树脂用量的增大, 其玻璃化转变温度以及初始热分解温度呈上升趋势, 抗拉强度和断裂伸长率也随之增加。

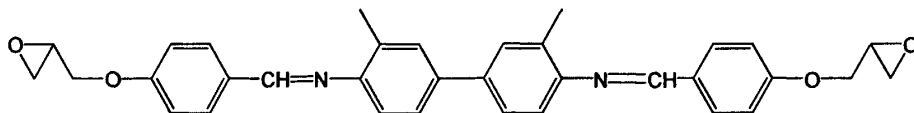


图 2-15 二甲基联苯型液晶环氧树脂

#### 4. 苐型骨架

苐系结构的引入, 可以同时环氧树脂骨架中增加多个苯环, 苯环数目的增加可以提高分子链的刚性, 并增加分子的非极性以降低环氧树脂固化物的吸水

性,使环氧树脂的耐湿热性能得到提高。这一类结果的树脂近年来也有见报道。

牛海霞等人<sup>[27]</sup>2007 年报道了一种耐热芴型环氧树脂的合成和固化动力学研究,参照美国专利<sup>[28, 29]</sup>合成了纯度大于 99.4%的 9,9'-二(4-羟苯基)芴,与环氧氯丙烷反应后得到双酚芴环氧树脂,结构如图 2-16 所示,其环氧值为 0.392 mol/100g,与 DDS 固化后,固化物可耐瞬时高温,初始热分解温度近 400℃,700℃是残碳率高达 41.7%,热稳定性高于双酚 A 环氧树脂和耐热型邻甲酚醛环氧树脂。

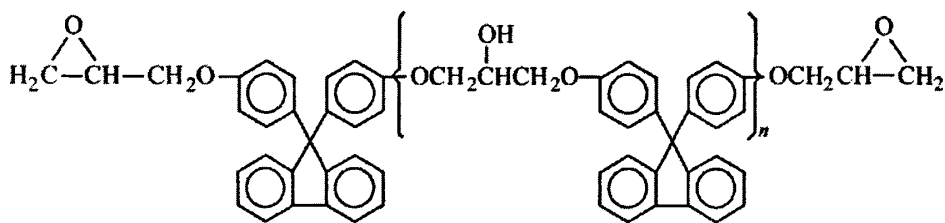


图 2-16 双酚芴环氧树脂

## 5. 杂环骨架

熊涛等人<sup>[30]</sup>将刚性结构 4-(4-羟苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮引入到环氧树脂骨架中,合成了含二氮杂萘酮结构的环氧树脂,结构如图 2-17 所示。研究了反应条件对树脂环氧值的影响,将该树脂与低分子量的聚酰胺固化,固化物玻璃化温度 183.2℃。同课题组尚蕾等人<sup>[31]</sup>以该环氧树脂为基础,研制了一种含二氮杂萘酮结构的环氧树脂胶粘剂,同双氰胺固化,以咪唑为促进剂,固化物具有良好的耐热性能。

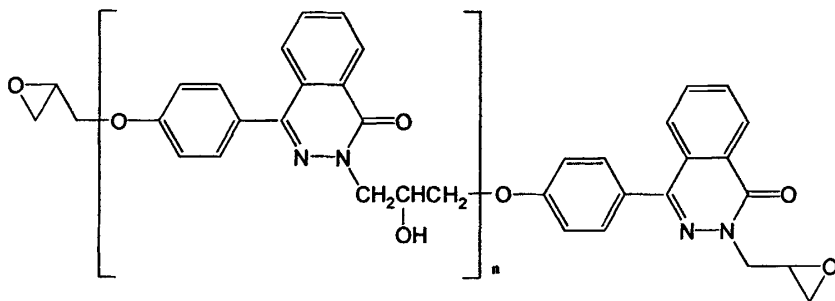


图 2-17 含二氮杂萘酮结构环氧树脂

### 2.2.2.2 环氧树脂分子骨架中引入酰亚胺结构

聚酰亚胺材料具有许多其他高聚物材料所不具备的优异性能:耐高温、耐低

温、高强高模、高抗蠕变、高尺寸稳定、低热膨胀系数、低介电常数和损耗、耐辐射、耐腐蚀等。在航天航空、空间技术领域有着重要的应用。这些优异的性能得益于酰亚胺结构引入到高分子合成材料中，特别是材料的耐热性可以大幅提高。将聚酰亚胺作为改性剂加入到环氧树脂体系，以及直接将酰亚胺结构引入到环氧树脂或固化剂骨架中，能提高环氧树脂固化物的耐热性能，近年来也有不少此类报道。

### 1. 环氧树脂体系与酰亚胺结构化合物共混改性

共混改性提高环氧树脂固化物的一种简单有效的方法，将低分子量聚酰亚胺共混加入环氧树脂/固化剂体系中，所得固化物的玻璃化温度能有一定能够程度提高，但改性的关键在于如何使聚酰亚胺与环氧树脂体系能良好的相容而不出现相分离。

Biolley 等人<sup>[32]</sup>用稍过量的二苯酮二酐(BTDA)和4,4'-(9-氢-芴-9-亚甲基)双苯胺(FBPA)以及苯胺合成了具有玻璃化转变温度达 350℃，苯基封端的聚酰亚胺。并将这种合成的聚酰亚胺与四缩水甘油醚基二苯甲烷(TGDDM)在二氧六环溶液混合，除去溶剂，加入固化剂 DDS 加热固化后得到固化物玻璃化转变温度得到提高，同时使环氧树脂增韧。Gopala A 等人<sup>[33]</sup>用梳型聚酰亚胺齐聚物的丙酮溶液与环氧树脂混合，加入 DDS，真空脱除溶剂后固化，研究了固化物热性能随聚酰亚胺加入量的变化情况。赵丽梅等人<sup>[34]</sup>用二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI)对酚醛型环氧树脂进行改性，合成了耐高温新型环氧胶粘剂，实验结果表明，随着 BMI 的用量的增大，胶粘剂附着力增大，热分解温度提高，但是剪切强度下降。Shau M 等人<sup>[35]</sup>报道了一种含磷结构双马来酰亚胺树脂，通过同固化剂 DDS 和 DDE 固化，对固化物的热稳定性能以及阻燃性能进行了研究，10%热失重温度在空气中达到 359℃，在氮气中达到 349℃，而由于磷元素的引入，残碳率在氮气气氛中达到 50%。Dinakaran K 等人<sup>[36]</sup>将双酚 A 二氰酸和 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷添加入环氧树脂中，固化剂选用 DDM，固化物热变形温度在 150℃左右。Vanaja A 等人<sup>[37]</sup>研究了马来酰亚胺的加入量对环氧树脂固化物玻璃化温度的影响，固化剂为 DDE，马来酰亚胺加入量为 0%、10%、20%、30%分别对应的玻璃化转变温度为 182℃，214℃，228℃，234℃。

### 2. 含酰亚胺结构固化剂及环氧化合物的合成

Bhuvana S 等人<sup>[38]</sup>2008 年报道了一种胺类酰亚胺结构固化剂 ATAI，其结构如图 2-18 所示，与普通型固化剂 DDM 配合使用，固化反应进入环氧树脂交联网络中，当 ATAI 添加量为 6%时，固化物的玻璃化转变温度从 134℃上升至 156℃。

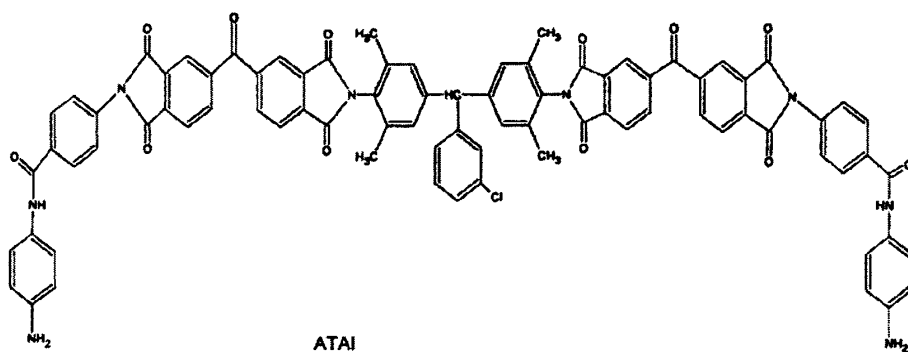


图 2-18 胺类酰亚胺结构固化剂

Wu WL 等人<sup>[39]</sup>2008 年也报道了一种结构相对简单的酰亚胺结构胺类固化剂，4-氨基-邻苯二甲酰亚胺，结构如图 2-19 所示，同酚醛型环氧树脂固化后，玻璃化转变温度为 141℃，高于使用普通耐热型固化剂 DDS 的 133℃，其介电常数低于使用 DDS 的固化产物。热重分析表明，4-氨基-邻苯二甲酰亚胺所得固化物的 5%热分解温度为 328℃(氮气)和 315℃(空气)，也高于 DDS 的固化产物。

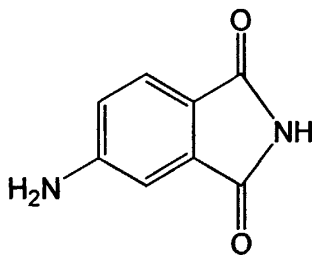


图 2-19 4-氨基-邻苯二甲酰亚胺的结构

Ichino T 等人<sup>[40]</sup>用双(羟基邻苯二甲酰亚胺) (BHPI) 与 DDE、DDM、DDS 分别反应，合成了几种新型结构的固化剂，同双酚 A 型环氧树脂固化后，BHPI/DDS 固化剂具有最为优异的耐热性能，玻璃化转变温度达到 230℃，而初始热分解温度达到 380℃。

Chin WK 等人<sup>[41]</sup>用 1,2,4-苯三酸酐和 DDS 反应，合成了一种新型耐热型固



化剂  $N,N'-(4,4'-二苯砜)双(偏苯三酸酐亚胺)(DIDA)$ ，同双酚 A 型环氧树脂固化与另一种酸酐型固化剂邻苯二甲酸酐相比，DIDA 固化物的玻璃化转变温度和热稳定性因酞亚胺结构的引入得到提高。

除了上述的含氨基活性基团的固化剂可以将酞亚胺结构引入到环氧树脂交联网络中，合成带环氧基团的化合物或是对环氧树脂部分的环氧基进行封端反应也是将酞亚胺结构引入环氧树脂中的一种方法。

Liu YL 等人<sup>[42-44]</sup>2003 年报道了一种单官能团的环氧化合物 4-(N-马来酞亚胺苯基)缩水甘油醚(MPGE)，其结构如图 2-20 所示，同 DDM 和 DICY 高温固化后，固化物玻璃化转变温度分别可以达到  $202^{\circ}\text{C}$  和  $219^{\circ}\text{C}$ ，而热分解温度达到  $334^{\circ}\text{C}$  和  $361^{\circ}\text{C}$ ，固化物还表现出优异的阻燃性能，其极限氧指数均在 38 左右。

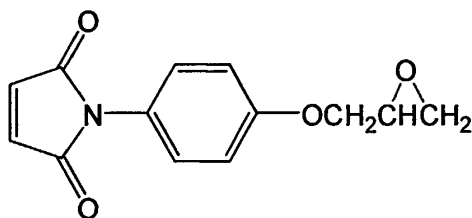


图 2-20 4-(N-马来酞亚胺苯基)缩水甘油醚(MPGE)

Mustata F 等人<sup>[45]</sup>2006 年报道用羧苯基马来酞亚胺对酚醛型环氧树脂进行部分封端，将酞亚胺结构引入到树脂的侧链上，引入基团的多少也影响着固化物的性能，选用 DDM 为固化剂，随着封端所用羧苯基马来酞亚胺用量的增大，固化反应活化能升高，而所得固化物玻璃化温度和热分解温度呈上升趋势。

### 2.2.2.3 有机硅改性环氧树脂

有机硅聚合物具有低温柔韧性、低表面能、耐热耐候等优点，有机硅改性环氧树脂的研究和开发也有不少报道，引入有机硅至环氧树脂骨架中，可以降低环氧树脂的内应力，从而改善环氧树脂的韧性。而由于硅氧键具有较高的键能，相比于普通的碳碳键，耐热性更好。但是另一方面，如果有机硅引入到环氧树脂中，柔性链段增加，又使环氧树脂固化物耐热性能降低，根据文献中的报道，既有有机硅引入增加环氧树脂固化物玻璃化转变温度及热稳定性的，也有使玻璃化转变温度降低的。

Lee MC 等人<sup>[46]</sup>用端氨基聚二甲基硅氧烷与一种多官能团的环氧树脂反应，

改性共聚物的形态呈现海岛结构, 并且改性树脂的玻璃化转变温度提高, 内应力降低。Ho TH 等人<sup>[47]</sup>将酚醛型环氧树脂上的环氧基转化成烯丙基, 然后与含有端基氢和侧基氢的硅油进行硅氢加成。结果表明, 侧基 Si-H 比端基 Si-H 对应力降低效果更好, 并且侧基 Si-H 较多时, 改性树脂的耐热性更好。有机硅的引入还可以直接通过双酚 A 型环氧树脂上的羟基与各种结构的聚硅氧烷缩合<sup>[48-53]</sup>, 例如带有苯基的聚甲基苯基硅氧烷, 所得有机硅改性的环氧树脂具有较好的热稳定性。

Hsiue G-H 等人<sup>[54]</sup>合成了一种硅骨架三官能团环氧树脂, 结构如图 2-21 所示, 选用 DDS 固化后, 这种三官能环氧树脂的玻璃化温度较双酚 A 型环氧树脂低 20℃, 而热分解温度也较双酚 A 型环氧树脂低。

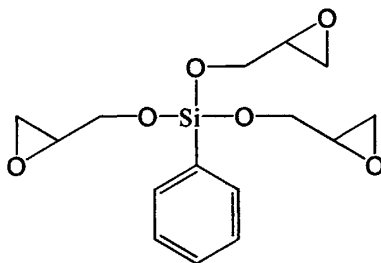


图 2-21 三缩水甘油醚苯基硅烷

Tao ZQ 等人<sup>[55]</sup>2007 年报道了一种硅骨架的脂环族环氧树脂 BISE, 其结构如图 2-22 所示, 使用多种固化剂固化, 其 5% 热分解温度在 350℃ 左右, 同相似结构商品脂环族环氧树脂 ERL-4221 相比, 玻璃化转变温度低于 ERL-4221。但 BISE 树脂表现出更好的韧性和更低的吸水性。

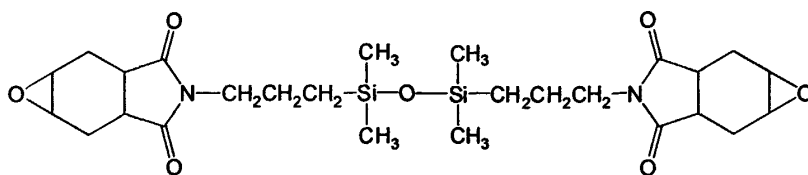


图 2-22 硅骨架的脂环族环氧树脂 BISE

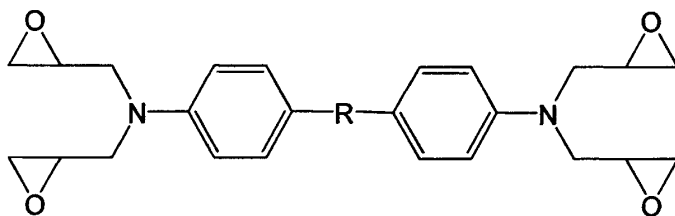
从文献报道中可以发现, 有机硅引入到环氧树脂中, 可能会增加或降低树脂固化物的耐热性, 当有机硅作为侧基引入到环氧树脂侧链时往往增加环氧树脂的耐热性, 而当有机硅引入到环氧树脂主链中, 增加了主链中的柔性链段, 可以增加树脂的韧性, 但耐热性却会受到影响。所以将有机硅引入环氧树脂骨架中, 即使是将有机硅引入到侧链, 对树脂耐热性的贡献是有限的, 但可以一定程度的提

高其综合性能。

### 2.2.2.3 多官能度环氧树脂

常见的双酚 A 型环氧树脂一般每个分子含有有两个环氧基团，多官能度环氧树脂每个分子中则含有三个或三个以上的环氧基团，具有反应活性的环氧基的增加使树脂固化物的交联密度增大，从而提高环氧树脂的耐热性。和引入刚性基团一样，合成多官能度环氧树脂增加固化物交联密度是提高环氧树脂耐热性最为有效的手段之一。

Mustata F 等人<sup>[56]</sup>的报道中，合成了几种典型结构的四官能团环氧树脂，其结构如图 2-23 所示，随着桥联基团的不同，树脂表现出不同的固化反应活性，几种结构的四官能团环氧树脂通过 DDM 和 DDE 固化后均表现出良好的热稳定性。



Where R =  $-\text{CH}_2-$ ; O:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

图 2-23 四官能团环氧树脂

Zhang XH 等人<sup>[57]</sup>2007 年报道了一种以二环戊二烯为起始原料合成的一种三官能团脂环族环氧树脂，其结构如图 2-24 所示，由于磷元素的引入，这种环氧树脂具有良好的热稳定性和阻燃特性。

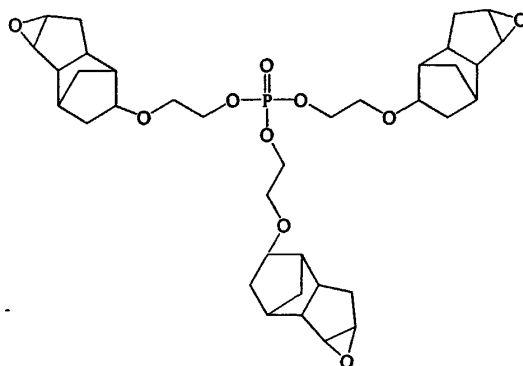


图 2-24 三官能团脂环族环氧树脂

Cheng J 等人<sup>[58]</sup>近期也报道了一种以间苯二酚和丙酮为原料合成的三官能团

环氧树脂,其结构如图 2-25 所示,通过 DDS 固化后,固化物通过动态热机械分析 300℃ 以下不能观察到明显的玻璃化转变,Cheng J 等人认为该结构树脂与 DDS 的固化物玻璃化转变温度可能在 300℃ 以上。

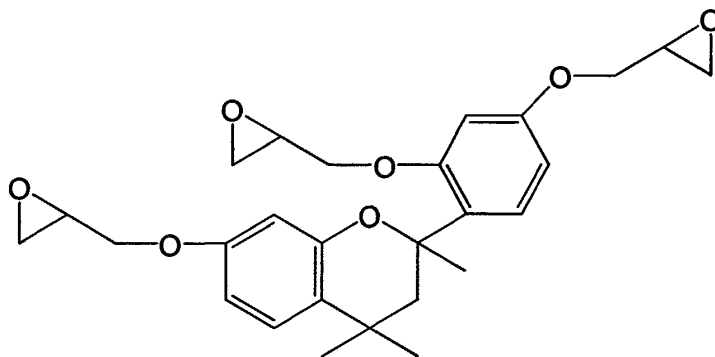


图 2-25 聚苯酚型三官能团环氧树脂

除上述的几种典型的多官能团环氧树脂外,酚醛型环氧树脂也是一类重要的多官能团环氧树脂。前面章节提到的刚性基团引入环氧树脂骨架中,部分也属于多官能团结构。目前国内对类似于图 2-23 所示结构的环氧树脂,如 4,4'-二氨基二苯基甲烷四缩水甘油基环氧树脂也有较多研究<sup>[59-62]</sup>,以 DDM 结构为基础,合成多官能度环氧树脂,对固化物耐热性提升明显。

#### 2.2.2.4 纳米材料改性环氧树脂

纳米材料是指平均粒径在 100 nm 以下的材料,由于具有相当大的相界面面积,使它具有许多宏观物体所不具备的新颖的物理、化学特性。通过精细控制纳米材料在高聚物中的分散与复合,能够在树脂较弱的微区内起补强、填充、增加界面作用力,减少自由体积的作用。仅以很少的无机粒子体积含量,就能在一个相当大的范围内有效地改善复合材料的综合性能,不仅起到增强、增韧、抗老化的作用,而且不影响材料的加工性能。在聚合物中添加纳米材料,可使聚合物增强、增韧,玻璃化温度提高。因此,纳米粒子改性聚合物将成为提高聚合物耐热性的另一种方法<sup>[63,64]</sup>。

纳米无机材料改性环氧树脂的报道国内外近年来非常多报道,用到的纳米材料包括粘土如蒙脱土<sup>[65-75]</sup>、水滑石<sup>[76-82]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[83,84]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[85]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[86]</sup>、 $\text{CaCO}_3$ <sup>[87,88]</sup>、碳纳米管<sup>[89-98]</sup>等。而目前的研究主要集中于纳米粒子的表面改性,或增加与环氧树脂的相容性或表面接枝上可以和环氧树脂反应的基团;纳米粒子在环氧树脂固

化物种的分散形式和状况及其对树脂性能的影响；若纳米粒子能以低于 100nm 尺度均匀分散于环氧树脂体系中，其耐热性会有提高。目前的研究所采用的树脂体系多为双酚 A 型环氧，耐热性的提升有限，如若将纳米粒子引入到耐热结构的环氧树脂中，将会有更好的效果。

## 2.3 阻燃环氧树脂研究进展

阻燃技术是为了适应社会需要，预防火灾，保护人类生命财产安全发展而来的一门科学技术，研究的内容涵盖了阻燃机理的研究、阻燃剂的制备工艺、阻燃体系的选择、阻燃材料的开发、阻燃处理技术以及阻燃效果评价等几个方面。近二三十年来，随着高分子材料科学及其产品的不断发展，高聚物材料已经应用于人类生产生活的各个领域。但是，我们所接触到的绝大多数的高聚物材料是易燃或可燃的，燃烧时热释放率高，热量大、火焰传播速度快，而且产生浓烟和毒气，对生命安全造成威胁。因此，高聚物材料的阻燃研究已经成为安全生产和生活中的一个迫切需要解决的问题<sup>[99]</sup>。

表 2-1 常用塑料的极限氧指数

塑料品名	OI	塑料品名	OI
聚甲醛(POM)	14.9~16.1	聚酰胺(PA1010)	25.5
聚氨酯(PU)	17~18	软质聚氯乙烯(SPVC)	26
发泡聚乙烯(PE)	17.1	聚酰胺(PA6)	26.4
PMMA	17.3	酚醛树脂(PF)	30.0
聚乙烯(PE)	17.4	聚苯醚(PPO)	30.0
聚丙烯(PP)	17.4~18	聚酰胺(PA66.8%、水)	30.1
聚苯乙烯(PS)	18.1	聚砜(PSF)	32.0
ABS	18.2	蜜胺树脂(MF)	35.0
环氧树脂(EP)	19.8	聚酰亚胺(PI)	36.0
聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)	20.0	聚苯硫醚	40.0
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	20.6	纯质聚氯乙烯(PVC)	45.0
氯化聚醚	23.0	聚偏氯乙烯(PVDC)	60.0
聚酰胺(PA66-F)	24.3	聚四氟乙烯(PTEF)	95.0
聚碳酸酯(PC)	24.9		

材料阻燃性能的优劣，通常用氧指数(Oxygen Index, OI)来进行衡量。氧指数

(OI)又叫临界氧浓度(COC)或极限氧浓度(LOC)，又或者极限氧指数(LOI)。是指试样  $N_2-O_2$  混合气体中保持燃烧所需要的最低氧气含量，亦即氧气在混合气体中的最低体积百分数。

常见的塑料品种氧指数如表 2-1 所示<sup>[100]</sup>。一般认为：氧指数小于 22 属于易燃性塑料；氧指数在 22~27 之间属于自熄性塑料，而氧指数大于 27 则属于难燃塑料。从表 2-1 中可以看出，大多数塑料的氧指数值都达不到 27，而一般阻燃场合都要求塑料的氧指数值达到 30 左右。

环氧树脂的氧指数只有 19.8，是相当低的，在空气条件下就能自身燃烧。由此可见，易燃性是通用型环氧树脂的一大缺陷，对其进行阻燃改性一直是人们致力研究的热点。

2.3.1 环氧树脂阻燃改性方法

为了提高环氧树脂的阻燃性能，通常是将具有阻燃性能的元素如卤素、磷、氮、硼、锑、铝等引入环氧树脂固化物中以获得阻燃性能。制备环氧树脂阻燃体系的方法很多，大体上根据引入阻燃元素的方法可以分为添加型和合成型，而根据阻燃的机理又可分为反应型和非反应型，具体的分类如表 2-2 所示<sup>[99]</sup>。作为改性方法，采用添加方式操作方便，阻燃剂和阻燃固化剂的种类较多，配方设计的选择性和灵活性大。阻燃合成型环氧树脂的品种相对较少，生产工艺相对复杂。共混型阻燃体系是将阻燃剂以物理状态分散到环氧树脂当中，是一种经济的办法，但是会影响到树脂的其它性能。反应型阻燃体系中的阻燃元素最终结合到固化树脂的交联网络中，因而阻燃稳定性好，对固化物的其它性能影响相对较小。

表 2-2 制取阻燃环氧树脂体系的分类

引入阻燃元素方式	阻燃组分	阻燃体系的性质
添加型	非活性有机和无机阻燃剂	共混型(物理型)
添加型	活性阻燃剂(稀释剂和添加剂)	反应型(化学型)
添加型	阻燃型固化剂	反应型(化学型)
合成型	阻燃性环氧树脂	反应型(化学型)

2.3.1.1 共混型阻燃

共混型阻燃又称为填料型阻燃，通常是指在环氧树脂中加入各种不参与固化反应的阻燃添加剂，使之获得阻燃性能的方法，又称为非反应型阻燃方法。这是

在环氧树脂阻燃技术中最常用的方法。它具有工艺简便、成本低廉、原料来源较为广泛、操作方便和阻燃效果较为明显等特点。环氧树脂常用的填料型阻燃剂主要包括<sup>[101]</sup>：

### (1) 铝化物

作为阻燃剂的铝化物是指三水合氧化铝(ATH)，亦被称为水合氧化铝。ATH是干燥质量较轻的粉末，其阻燃作用主要是由于它受热时能释放出大量水蒸汽：

此反应过程本身是吸热过程，大量的水蒸汽有蓄热和稀释聚合物可燃气体的作用，同时在燃烧源和基质材料间形成不燃性的壁障，从而起到阻燃作用。同时，由于其阻燃作用主要发生在固体降解区域，减少可燃性气体的产生，具有一定的抑烟作用。

### (2) 锑-卤化物体系

三氧化锑( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )是金属氧化物中仅次于氧化铝而被广泛使用的阻燃剂。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 本身并没有阻燃活性，因此它作为阻燃剂使用时，几乎无例外的是与卤化物配合使用的。通过对  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ —卤化物体系的作用机理的深入研究表明，该体系的阻燃作用主要是通过它们之间的反应而产生挥发性的  $\text{SbCl}_3$ ，因此其主要阻燃作用是在气相中进行的，目前在锑系中使用最多的还是三氧化二锑。

### (3) 卤化物

卤化物中大量使用的是氯和溴，这两种元素占含卤阻燃剂的绝大部分，而虽然溴化物价格要比氯化物高很多，但是由于其出色的阻燃效力，已经成为目前卤化物中使用最多的阻燃材料。卤化物的阻燃作用被认为是由于其受热分解时产生的 HX 与火焰中的链自由基发生作用而抑制了火焰的增长。

填料阻燃剂还包括磷化物、含胺类物质等等。这些阻燃剂单独使用时就可达到较好的阻燃效果，若经过预处理或与其他阻燃剂配合使用则阻燃效果更佳。

#### 2.3.1.2 反应型阻燃

反应型阻燃是由结构型阻燃方法制备的环氧树脂体系，其特点是环氧树脂分子结构中所含的阻燃元素不易迁移，不易渗出，具有优异和永久的阻燃性、良好的尺寸稳定性、热稳定性、氧化稳定性、水解稳定性以及很高的成炭率。反应型阻燃方法主要有三种：用含阻燃结构的单体直接制备环氧树脂；加入阻燃性固化

剂;添加反应型阻燃剂或活性阻燃稀释剂。不论是研制具有阻燃结构的环氧树脂和固化剂,或是添加反应型的阻燃剂,其本身的分子结构是否阻燃,阻燃的效果如何,才是环氧树脂阻燃改性的关键所在。阻燃环氧树脂的研发从早期的含卤环氧树脂到近年来的无卤阻燃环氧树脂,所有的研究也致力于开发新型的阻燃结构以及如何将此类结构引入到环氧树脂固化物网络结构中,合成具有阻燃结构骨架的环氧树脂或固化剂是其中的研究热点,而早前的含卤阻燃环氧树脂和近年来的含磷阻燃环氧树脂是报道最多的两个领域。

### (1) 含卤阻燃环氧树脂

阻燃性环氧树脂是采用含有阻燃元素的单体合成而成的。卤素元素氟、氯、溴、碘都具有阻燃性。其化合物稳定性的顺序为  $F > Cl > Br > I$ 。碘化物的稳定性最差,遇热极易分解,因此实用性不高。氟化物的亲和力最大,难以分解出具有阻燃作用的氟化氢,且裂解出的低分子氟化物毒性很大,所以其实用性也受到了限制。氯和溴不仅阻燃效果好,而且原料来源广泛,易得,价格较低,所以应用最广。但是实际上含氯环氧树脂用的也不是很多,使用最多的是含溴环氧树脂。其原因是  $C-Br$  键的键能( $284.5\text{KJ/mol}$ )小于  $C-Cl$  键的键能( $338.6\text{KJ/mol}$ ),受热时  $C-Br$  键容易断裂释放出  $HBr$  气体。而  $H-Br$  键的键能( $365.8\text{KJ/mol}$ )也小于  $H-Cl$  键的键能( $434.54\text{KJ/mol}$ ),所以  $HBr$  捕获自由基的能力比  $HCl$  强,溴化物的阻燃效能比氯化物较高。因此溴化环氧树脂固化体系配方中可以多与其他树脂掺混,从而在保持有效阻燃性的同时可获得较大的柔性及其它性能<sup>[6]</sup>。目前国内外工业化生产的阻燃性环氧树脂主要是含卤阻燃环氧树脂,最主要,应用最广的是含溴阻燃环氧树脂,其中含四溴双酚 A 型环氧树脂最具有代表性,其结构如图 2-26 所示。

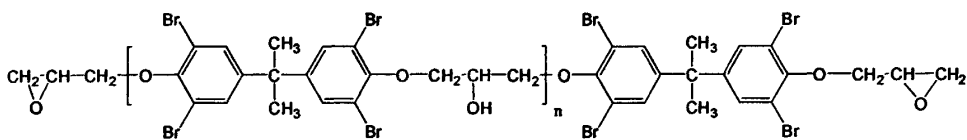


图 2-26 四溴双酚 A 型环氧树脂

含溴环氧树脂的特点是具有优良的阻燃性,并保持了一般环氧树脂的基本性能。可以用在电气层压板,电气电子器件用绝缘涂料,半导体封装材料等成型材料等领域,还可以作为阻燃性塑料以及复合材料的阻燃剂使用。是目前使用最多的阻燃环氧材料。但是,1985 年发现燃烧含溴材料时会产生有害物质—二恶英



(Dioxin)化合物。深入研究证明在 510~630℃燃烧含溴材料时产生溴化二苯二恶英、多溴二苯并呋喃等物质。他们可以在卤素配位位置上分解出数种毒性很强的化合物。这些化合物会损害皮肤和内脏,并且有促进人体畸形和强致癌作用。此事已经引起了联合国世界卫生组织(WHO)和许多国家环保部门的关切和重视,多次召开会议讨论并要求禁止使用含溴化合物材料,特别强调首先严格禁止在家用电器、汽车产品上使用含溴材料。我国目前虽暂时没有但相信在不久的将来将会出台对含溴环氧树脂的使用限制。

## (2) 含磷结构阻燃环氧树脂

磷系化合物是阻燃材料中十分重要的一类,在环氧体系中引入少量的磷元素,便能达到很好的阻燃效果。例如环氧体系中磷含量仅为 2%是,即可达到 UL-94-V0 阻燃等级,而卤素的含量通常需要 9%~23%才能达到同等阻燃效果。而且含磷阻燃剂及阻燃环氧树脂相对含卤环氧树脂,对环境更为友好,因此学术界和工业界在这一领域的研究近年来十分活跃<sup>[102]</sup>。

含磷阻燃剂的阻燃作用机理<sup>[102]</sup>可分为凝聚相机理和气相机理。凝聚相机理主要表现在反应过程中生成具有强脱水性的聚磷酸,使含氧有机物迅速脱水碳化,其生成的碳化物具有三维空间的致密结构而不易燃烧;聚磷酸除了能有效地抑制聚合物固相中碳的氧化外,本身又是一种不易挥发的稳定化合物,非常粘稠,覆盖于被燃物表面形成一层良好的薄膜状物质,阻碍氧气向反应区扩散起到了隔绝效应;改变某些可燃物的热分解途径,减少可燃性逸出物的生成,同时还有促使焦炭生成量增加的作用。气相机理分物理和化学两个方面:物理方面的作用主要是指阻燃剂在高温下会分解出某些难燃气体,使可燃性气体的浓度降低,或者由于这些难燃气体比重大,将燃烧体笼罩住起隔绝效应;化学方面的作用主要是淬灭聚合物热解产生的高活性氢自由基和羟基自由基,改变热氧化分解的反应能量,从而使燃烧的链锁反应中断等。

早在上世纪七十年代 Saito 等人<sup>[103]</sup>报道了一种有机磷化合物 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),其结构如图 2-27 所示,DOPO 结构中磷原子相连的氢具有较高的反应活性,能和烯烃双键、环氧基团以及羰基反应生成众多的衍生物。部分 DOPO 衍生物具有两个可反应基团,可以与基体树脂共聚,将磷原子嵌入到环氧树脂主链中。这是含磷环氧树脂研究中常用的引入磷结构的

方法,将有机磷化合物或接枝到环氧树脂侧基上,或作为环氧树脂主链骨架引入环氧基团合成新型的环氧树脂。

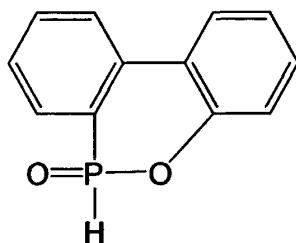


图 2-27 有机磷化合物 DOPO

含磷阻燃环氧树脂固化物通常具有较高的玻璃化转变温度,良好的热稳定性和阻燃性,且残碳率和氧指数都随磷含量的增加而提高<sup>[104]</sup>。更为重要的是避免了溴化环氧树脂在使用及回收过程中对环境造成的污染,是阻燃环氧树脂研究向高效率、低发烟、低毒性方向发展。

### 2.3.2 含磷阻燃环氧树脂的研究进展

Liu YL 等人<sup>[105]</sup>通过 DOPO 与 4-羟基苯甲醛 4-HBA 合成了一种新型的含磷酚醛树脂 DOPO-PN,并将其用以固化 DGEBA 环氧树脂,其热稳定性能得到了提高,氧指数也有所改善。合成反应可见图 2-8。

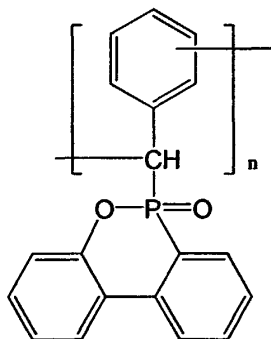


图 2-28 含磷酚醛树脂 DOPO-PN

Lin CH 等人<sup>[106]</sup>以 DOPO 和酚醛环氧树脂合成了多环氧官能团含磷环氧树脂,其结构如图 2-29 所示。并以 DDS、酚醛树脂、DICY 作为固化剂固化<sup>[13]</sup>。在固化物的热重(TGA)测试中发现,这种多官能团环氧树脂相比于一些含磷环氧树脂有着较好的热稳定性,在丙酮以及各种常用溶剂中都有很好的溶解性,在 DICY 作为固化剂条件下得到的固化产物氧指数最高可达 38,阻燃性能得到较好

改善。

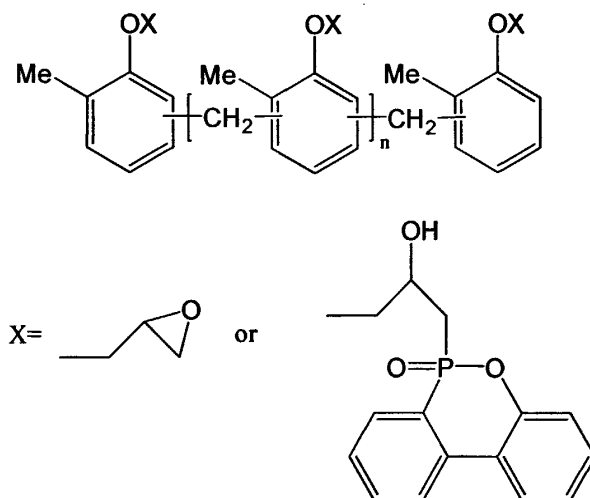


图 2-29 含磷多官能团环氧树脂

Wang XD 等人<sup>[107]</sup>以 DOPO 和苯酚合成了一种有机含磷化合物 DHPDOPO, 并将其与双酚 A 按不同比例混合与液态双酚 A 环氧树脂(DGEBA)反应合成不同含磷量得环氧树脂, 结构如图 2-30 所示。以三聚氰胺苯酚、酚醛树脂、DICY 作为固化剂对环氧树脂进行固化, 热重(TGA)研究显示以酚醛树脂固化的环氧树脂热分解温度要高于其他固化剂。其环氧树脂固化物的最高氧指数可达到 33 和 UL-94 的 V-0 级。

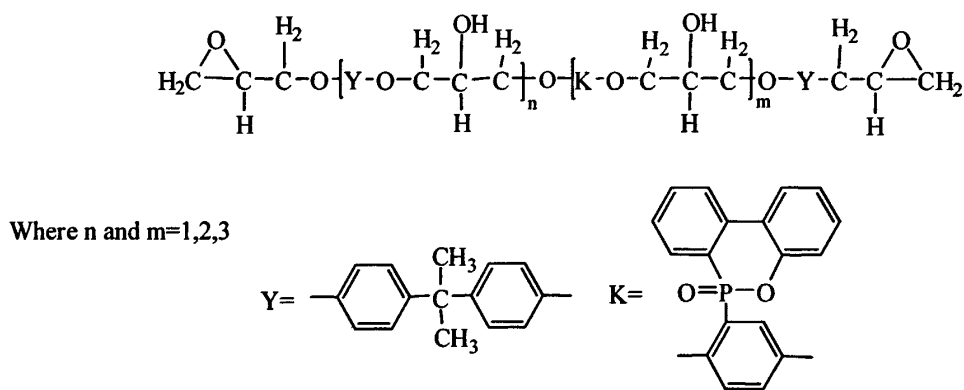


图 2-30 含 DHPDOPO 环氧树脂

Shieh JY 等人<sup>[108]</sup>先以 DOPO 和甲醛反应合成了含磷化合物 ODOPM(2-[6-oxido-6H- dibenz(c,e)(1,2)oxaphos-phorin-6-yl] methanol), 继而同三聚氰胺与甲醛、苯酚所合成的酚醛树脂 ODOPM-PN 反应合成含磷环氧树脂 ODOPM-MPN, 其结构如图 2-31 将 ODOPM-PN 与 ODOPM-MPN 两种含磷固

化剂固化环氧树脂，固化物的机械性能和阻燃性能都有一定的提高，燃烧时产生的烟尘也较少，这两种新型固化剂的磷-氮协同效应对树脂性能有很好的改善。

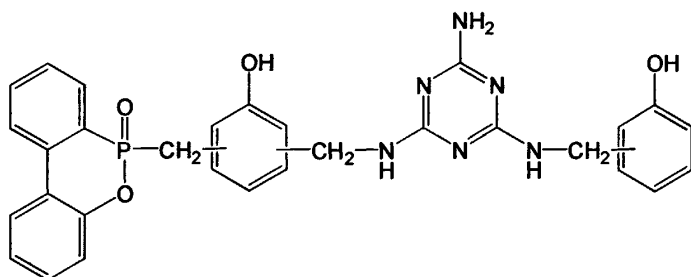


图 2-31 ODOPM-MPN 环氧树脂

Shieh JY 等人<sup>[109]</sup>又以 DOPO 的中间产物为原料与酚醛树脂合成了一种含磷固化剂 OD-PN。通过三苯基磷 TPP(triphenyl phosphate)与酚醛树脂合成另一种含磷固化剂 TP-PN。具体反应式可见图 2-32。从两种固化剂固化后环氧树脂的热重分析来看，OD-PN 的热稳定性较 TP-PN 好，其阻燃性能也更为优越，氧指数 OD-PN 最高可达 35，TP-PN 最高可达 33。

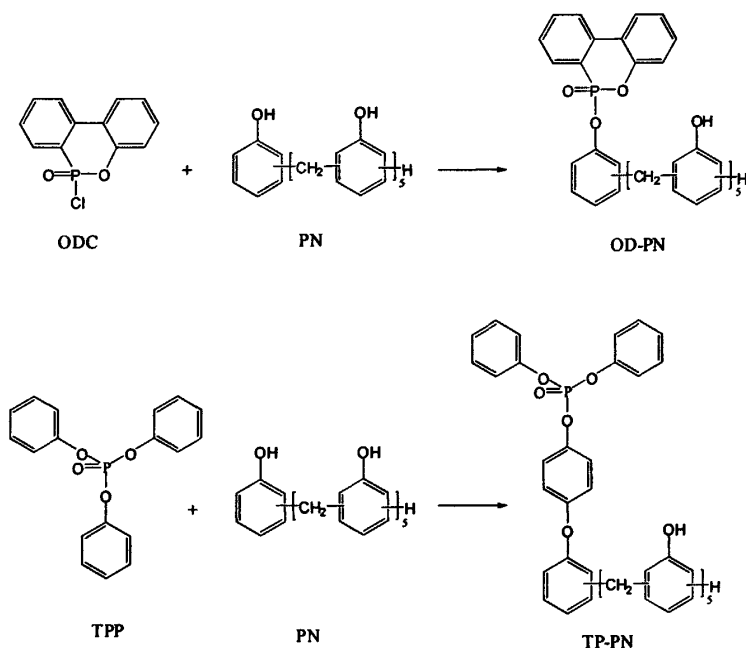


图 2-32 两种含磷固化剂合成

Jeng RJ 等人<sup>[110]</sup>合成了新型磷骨架环氧树脂 GDP，其结构如图 2-33 所示。

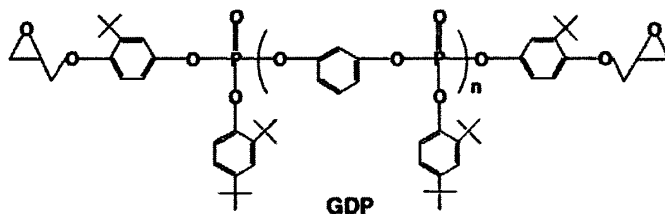


图 2-33 含磷环氧树脂 GDP

固化得到的环氧树脂固化物具有较好的阻燃性能和热性能, 在  $850^{\circ}\text{C}$  下有接近 30% 的残炭率, 氧指数最高可达 32。同时实验表明环氧树脂中主链中芳香环对阻燃性能的提高有显著的作用。

Deng J 等人<sup>[111]</sup>以  $\text{POCl}_3$  (Phosphoryl trichloride) 和间苯二酚(resorcin)为原料合成了体型化合物 HHPP(hyperbranched (3-hydroxyphenyl) phosphate), 是一种高含磷量, 多苯羟基官能团的环氧树脂固化剂。合成反应可见图 2-34。此反应原料价格便宜, 合成产物含磷量高, 将其用于环氧酚醛树脂的固化中, 并发现固化后热性能表现一般, 分解初期不太稳定, 但在  $800^{\circ}\text{C}$  的残炭率较高, 最高可达 47.2。其阻燃改性也较好, 以不同的比例与酚醛树脂混合固化发现, 氧指数由原来的 22 提高到了 30, 也说明了其高含磷量对树脂阻燃性能的改善。

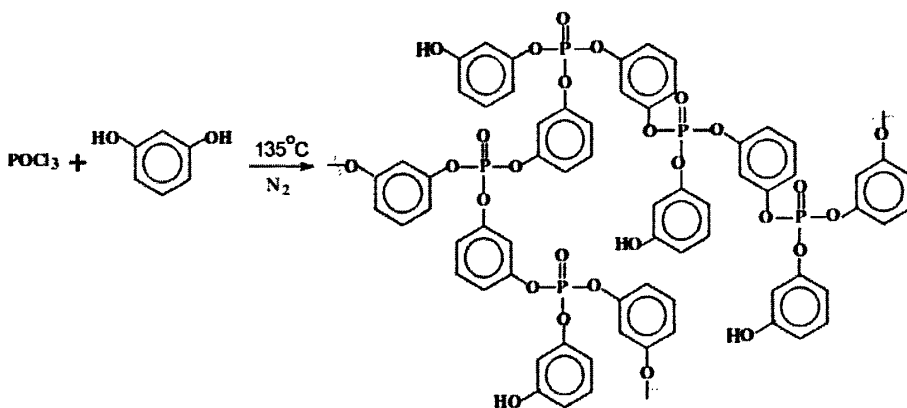


图 2-34 HHPP 的合成反应

Liu YL 等人<sup>[112]</sup>合成了一种含磷环氧树脂 BGPP(bis- glycidyl phenylphosphate) 和含磷胺类固化剂 BAPP(bis[4-aminophenyl] phenylphosphate), 其结构如图 2-35 所示。

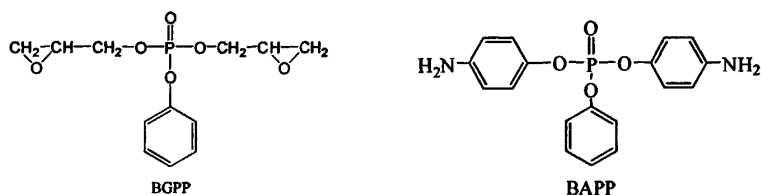


图 2-35 含磷阻燃环氧树脂 BGPP 及固化剂 BAPP

反应对环氧树脂引入了推电子基团使其反应活性提高。固化剂采用 DDM(4,4-diaminodiphenylmethane)和 DICY 以及 BAPP, 由 BAPP 固化的 BGPP 在 700℃时的残炭率最高可达 52, 氧指数达到了 49, 具有相当高的阻燃性能。

Wang CS 等人<sup>[113,114]</sup>以间苯二酚和二氯苯氧基氧磷 PDP(Phenyl dichlorophosphate)合成了新型含磷化合物, 并与 DGEBA 反应合成含磷环氧树脂, 以酚醛树脂作为固化剂, 并与通用双酚 A 环氧树脂以及四溴双酚 A 环氧树脂进行比较, 发现这种含磷环氧树脂在 700℃时氮气中热失重的残炭率为 37%, 氧指数可达 34, 比其他两种环氧树脂具有更好的阻燃性能。

Espinosa MA 等人<sup>[115]</sup>用异丁基二羟丙基磷氧化合物与环氧氯丙烷反应合成一种脂肪族环氧树脂, 这种含磷环氧树脂可与酚醛树脂固化, 固化物 5%热分解温度在 350℃附近, 阻燃性能达到 UL-94 的 V0 级。

Schafer A.等人<sup>[116]</sup>在 2007 年报道了一种类似 DOPO 结构的含磷化合物 DPPO, 其结构如图 2-36 所示, DPPO 与双氧水和甲醛反应羟基化后, 或直接与酚醛型环氧树脂 DEN438 反应, 合成了三种基于 DPPO 结构的含磷环氧树脂, 为比较研究方便, Schafer A 等人也合成了类似结构基于 DOPO 的含磷酚醛型环氧树脂, 以 DDM 固化后, DPPO 环氧固化物 LOI 略低于 DOPO 结构固化物, 在 26.5-31.1 范围内, 可能与磷元素含量有关, 但 DPPO 结构固化物还是表现出较好的热稳定性和较高的残碳率。

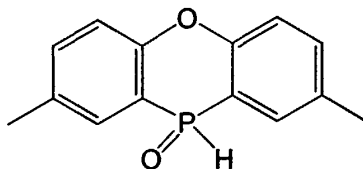


图 2-36 含磷化合物 DPPO

Perez RM 等人<sup>[117]</sup>在前人研究的基础上, 将四种含磷苯结构胺类固化剂的阻燃特性进行了比较, 结构如图 2-37 所示, 与双酚 A 型环氧树脂固化后, 刚性结

构成分较多的(1)具有最高的玻璃化转变温度和热分解温度,而在阻燃性方面(1)和(3)具有较高的 LOI, 分别在 39 和 36 左右,而(4)的 LOI 略低,为 29。而在吸水率上,随着 P-O 键的增多,吸水性升高。这些研究结果对类似磷苯结构固化剂的研发有一定指导意义。

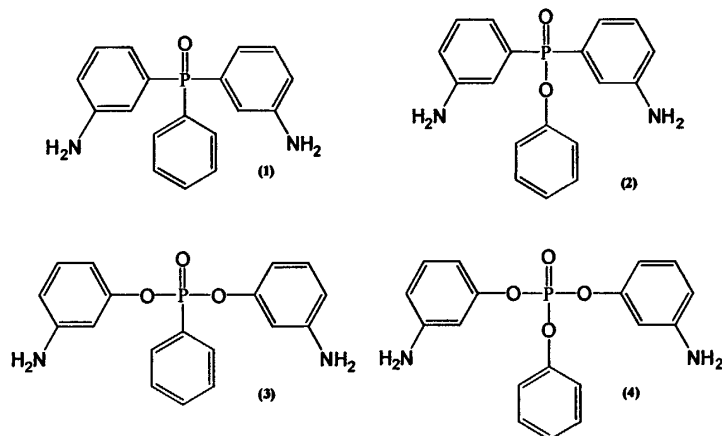


图 2-37 四种含磷苯结构固化剂

Cai SX 等人<sup>[118]</sup>合成了 DOPO 的三羟基化合物 Dopotriol, 其结构如图 2-38 所示, 作为固化剂与双酚 A 型环氧树脂固化, 也可以和普通酚醛树脂固化剂混合使用, 随着 Dopotriol 用量的增大, 固化物的耐热性提高, 当 Dopotriol 的用量占固化剂用量的 60%是, 固化物便能达到 UL-94 的 V0 级别。

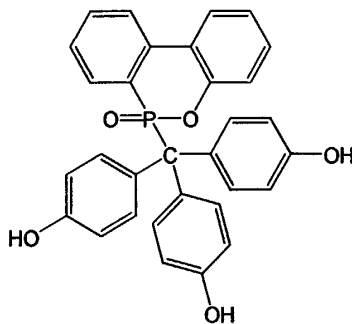


图 2-38 DOPO 的三羟基化合物 Dopotriol

Ho TH 等人<sup>[119]</sup>将 DOPO 结构引入到其课题组之前合成的苯环/二环戊二烯结构环氧树脂中, 使环氧树脂主链中含有较多刚性基团和磷骨架, 其结构如图 2-39 所示。同 DDS 固化后, 在磷元素含量为 1.0%时其氧指数能达到 33.8, 通过调节主链上磷骨架和二环戊二烯环的比例, 可以得到耐热性和阻燃性俱佳的固化物, 其 5%热分解温度可以达到 400℃左右, 而氧指数更是达到了 35.0。

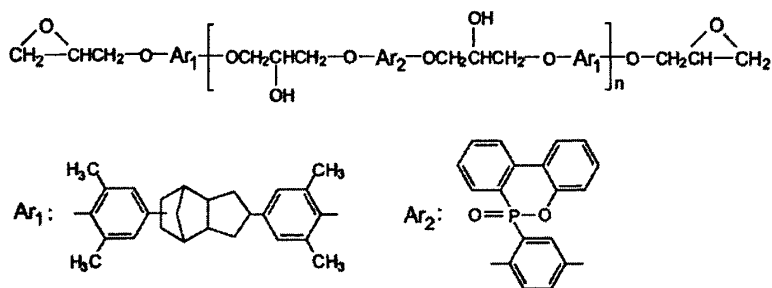


图 2-39 含二环戊二烯磷骨架结构环氧树脂

Liu YL 等人<sup>[120]</sup>用含硅和含磷的环氧树脂 SE500 和 PE690 同固化剂 DDM 和 HMMM 反应, 其结构如图 2-40 所示, 固化物在热稳定性上均表现出较高的热分解温度, 而 700℃ 时的残碳率在空气和氮气中却表现出很大的不同, SE500 树脂在氮气中的残碳率在 30% 左右, 而在空气中则为 6% 左右, 而 PE690 树脂在空气和氮气中均有较高的残碳率, 尤其是加入 15% HMMM 固化后, 空气中的残碳率为 32.3%, 甚至高过了氮气中的 29.5%。氧指数 PE690 体系是明显高于 SE500 的, 但是对于 PE690 体系, 随着 HMMM 用量的提高, 氧指数也随之提升。这可能与磷-氮体系的协同效应有关, 由于可能形成磷-氮键合的中间体, 比单纯至含磷的化合物更容易磷酸化, 残碳率也随之提高, 从而增加了阻燃效果<sup>[121,122]</sup>。

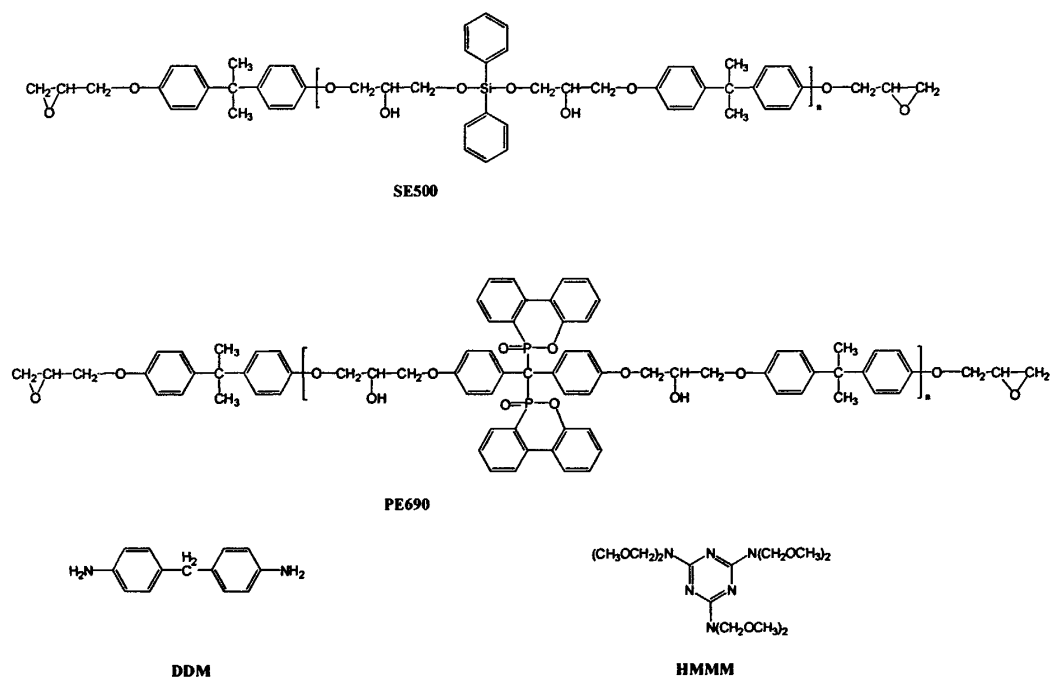


图 2-40 环氧树脂 SE500 和 PE690 及固化剂 DDM 和 HMMM 结构



从文献的调研情况来看,含磷结构阻燃环氧树脂体系的研究十分活跃,但对含磷结构的引入大多数仍然以 DOPO 及其衍生物为主<sup>[123,124]</sup>,近年来由 BAPP 以及类似结构的含磷化合物引入的报道也有增多<sup>[125]</sup>。引入的方法主要有两种方式: 1) 含磷化合物同普通型环氧树脂或者固化剂部分反应来改性树脂或固化剂,或者作为阻燃剂直接加入到环氧树脂体系中固化,得到具有阻燃效果的固化物,这种方法相对比较简便,含磷化合物可以用于多种环氧树脂体系; 2) 由含磷化合物出发,合成磷骨架的环氧树脂或胺类固化剂,这种方法所得树脂固化物可以达到更高的磷元素含量,同时也可以与普通环氧树脂及固化剂混用。含磷环氧树脂的研究内容则包括含磷化合物及其衍生物引入新的环氧树脂体系、新结构环氧树脂及固化剂的合成及固化物性能评价、含磷环氧树脂固化行为研究以及磷-氮或磷与其它元素的阻燃协同效应。然而,磷有机化学的发展尚不充分,目前将有机磷结构引入环氧树脂的方法相对单一,新型结构的含磷环氧树脂报道较少,也影响了含磷阻燃体系的阻燃机理研究工作的进一步深入,环氧树脂应用领域的拓展更是对阻燃环氧体系的提出了高效低毒的要求和发展方向,因此合成更多具有良好阻燃效果的新型含磷环氧树脂,其意义显得十分重要。

## 2.4 研究课题的提出及意义

环氧树脂的高性能化是环氧树脂研究发展的方向,提高环氧树脂的耐热性和阻燃性是环氧树脂高性能化的两个重要部分也是本文研究的内容。

电子电气工业的迅速发展、复合材料应用领域的逐步拓宽,人类发展对环保材料的不断渴求使提高环氧树脂耐热性和高效低毒阻燃性意义重大;课题的应用背景明确了研究工作的目的是开发高耐热型和无卤含磷阻燃型环氧树脂;研究开发的手段是从分子结构设计角度着手,分别针对提高耐热性和阻燃性引入合适的主链基团,合成特定骨架结构的环氧树脂。

在文献调研和归纳的基础上,在提高环氧树脂耐热性方面,引入刚性基团、增加交联密度、引入耐热酰亚胺基团是最为有效的;而提高环氧树脂阻燃性方面,对比不同结构的阻燃特性,设计合适的有机磷化合物作为主链骨架单元,从而达到高效低毒的阻燃效果;同时兼顾部分原料价格已满足可能的工业化应用。本文的工作也是围绕以上思路展开:

- [1] 设计合成含刚性萘环和二环戊二烯环结构环氧树脂 (NDEP) 及固化剂 (NDN), 合成过程中通过扩链反应增加其交联作用的官能团。通过质谱 (MS)、核磁共振 (NMR)、红外光谱 (IR) 以及凝胶渗透色谱 (GPC) 等分析手段表征其结构, 选用 DDS 为固化剂考察其固化行为, 研究固化物玻璃化转变温度、热稳定性、耐水性并通过与商品化耐热型环氧树脂性能比较对所合成产物进行评价。
- [2] 设计合成新型有机磷化合物双-(3-羟基-苯氧基)苯基氧磷 (BHPPO), 并将其环氧化得到含磷环氧树脂。通过 MS、NMR、IR 以及元素分析确定其结构, 以 DDS 为固化剂, 考察固化物性能, 特别是其氧指数及高温残碳率。
- [3] 将合成的有机磷化合物 BHPPO 与萘/二环戊二烯结构环氧树脂固化, 通过差示扫描量热仪 (DSC) 研究其等温及线性升温固化反应, 利用 Kissinger 模型、Kamal 模型、改进等转化率法 (AICM) 研究其固化反应动力学。同时对其固化物的耐热和阻燃性能也进行研究。
- [4] 设计合成含刚性结构萘环和酰亚胺结构的新型环氧树脂 (NIEP), 确定其结构, 选用耐热型固化剂 DDS 固化, 研究固化物的热稳定性、玻璃化转变温度及其他性能。
- [5] 利用 Kissinger 模型、Kamal 模型和 AICM 研究萘环酰亚胺结构耐热型环氧树脂的固化行为, 通过优化方法估算在等温条件和线性升温条件下动力学参数并加以分析。

## 第3章 新型萘环/二环戊二烯结构环氧树脂的研究

本章介绍了一种新型含萘环和二环戊二烯环结构的耐热型环氧树脂的合成,并用 FTIR、MS、NMR、GPC 等进行表征,与 4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)固化行为通过 DSC 进行研究,所得固化产物的物理性能用动态热机械分析(DMTA)和热重分析(TGA)等手段进行了表征。

### 3.1 引言

近年来,随着电子技术的飞速发展,在电气封装材料方面对环氧树脂的耐热性和耐水性提出了更高的要求,普通环氧树脂无法满足此类应用,所以在目前高性能环氧树脂研究领域中,合成高耐热型环氧树脂已成为热点之一。改变环氧树脂的分子结构是提高环氧树脂耐热性的一种有效途径,将刚性的萘环结构引入到环氧骨架中可大幅提高玻璃化转变温度和热稳定性。二环戊二烯(DCPD)工业上从乙烯裂解 C5 馏分制得,是一种用途广泛的化工原料,DCPD 环上两个双键具有较高的反应活性,可与多种化合物反应。本章所介绍的研究内容旨在以 1-萘酚和 DCPD 为原料,通过烷基化反应将萘环和二环戊二烯环键合,再与多聚甲醛进行反应扩链,最后与环氧氯丙烷反应,以刚性的萘环和高憎水的二环戊二烯环的引入合成高耐热、耐湿的新型结构环氧树脂。并通过与耐热型固化剂 DDS 固化,研究其固化行为及固化物性能。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 原料及表征方法

DCPD: AR, Fluka 公司; 1-萘酚: AR, 上海亭新化工试剂公司; 无水三氯化铝: CP, 国药集团上海化试公司; 多聚甲醛: AR, 天津化学试剂公司; 对羟基苯磺酸(p-TSA): AR, 国药集团上海化试公司; 环氧氯丙烷: AR, 天津天泰化学品有限公司, 苄基三甲基氯化铵(BTMAC): CP, Acros 公司; 4,4'-二氨基二苯基砒(DDS): AR, 上海寅生化工有限公司; Tactix 556 耐热型环氧树脂: 结构如图 2-3 所示, Huntsman Advanced Materials 公司, 其他实验所用试剂均为化学纯或更高。

电喷雾离子化质谱(ESI-MS)分析所用仪器为 Bruker Esquire-LC-00075 质

谱仪；红外光谱分析在 Nicolet 5700 FT-IR 光谱仪上进行； $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 所用核磁仪器型号为 Bruker Avance DMX 500 NMR；分子量及其分布在 Waters 1525/2414 凝胶色谱仪 (GPC) 测定；热重分析 (TGA) 在 Perkin-Elmer Pyris 1 热重分析仪上进行，升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，气氛分别为氮气和空气；固化反应量热在 Perkin-Elmer DSC7 差示扫描量热仪上进行，氮气气氛。动态热机械性能分析在 TA DMA Q800 上进行，样条尺寸  $2\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ ，程序升温速率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，摆动频率 1Hz；吸水性测试所用样条尺寸  $2\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ， $120^\circ\text{C}$  下真空干燥 24h 称重，置于  $100^\circ\text{C}$  水中浸泡 144h，测量吸水增重；介电常数在 Agilent 4294 精密阻抗分析仪上测定，频率 1 MHz；拉伸性能在 Zwick Roell Z202 万能材料试验机上测量，拉伸速率  $1\text{ mm}/\text{min}$ ，每组取 5 根样条，进行平行试验，哑铃型样条测试段截面尺寸  $6\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ，长  $40\text{ mm}$ ；三点弯曲性能亦在 Zwick Roell Z202 万能材料试验机上测定，移动速率  $0.5\text{ mm}/\text{min}$ ，样条尺寸  $3\text{ mm}\times 9\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ 。

### 3.2.2 树脂合成

#### 3.2.2.1 萘酚和 DCPD 烷基化产物 (NDA) 的合成

反应在带有磁力搅拌器、温度计、氮气导入管、回流冷凝管的 500ml 四颈圆底烧瓶中进行，恒温油浴加热。将 86.4g 1-萘酚溶解于 200 ml 甲苯中，升温至  $90^\circ\text{C}$ ，加入 1.5g 无水  $\text{AlCl}_3$  作为 Friedel-Crafts 反应催化剂。然后缓慢滴加 40 g DCPD 甲苯溶液 ( $4\text{ mol}/\text{L}$ )，加料结束后升温至  $120^\circ\text{C}$  回流反应 7 小时，冷却。加入 5%  $\text{NaHCO}_3$  水溶液终止反应，并用去离子水洗至中性。浓缩结晶除去过量的 1-萘酚，减压回收溶剂，置于真空烘箱脱除水以及残留的溶剂和单体，得到 22.85g 棕色产物 NDA，反应式图 3-1 所示：

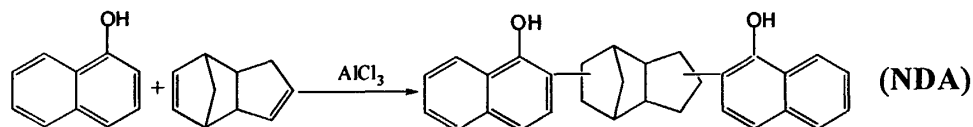


图 3-1 NDA 的合成反应

ESI-MS: $m/z=419.1$ ; IR(KRr):  $3411\text{ cm}^{-1}$ (-OH);  $1269\text{ cm}^{-1}$ (C-O);  $1653\text{ cm}^{-1}$ ,  $1597\text{ cm}^{-1}$ ,

1511cm<sup>-1</sup> (萘环 H); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.30 (-OH ), 6.87-7.86 (萘环 H), 1.0-3.0 (DCPD), (如图 3-2 所示)。

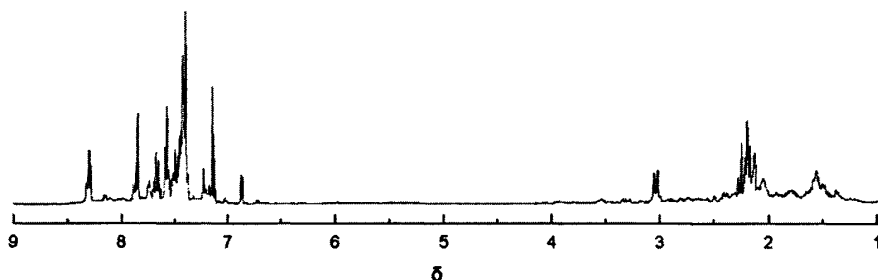


图 3-2 NDA 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图

### 3.2.2.2 扩链反应

在带有磁力搅拌器, 温度计, 氮气导入管, 回流冷凝管的反应器中加入 21g NDA, 1.5g 多聚甲醛, 0.2g 对甲基苯磺酸 (PTSA) 和 100ml 甲基异丁基酮, 160℃ 下回流 6 小时。水洗后减压蒸除溶剂, 得到 21.9g 深棕色固体 NDN, 反应式如图 3-3 所示:

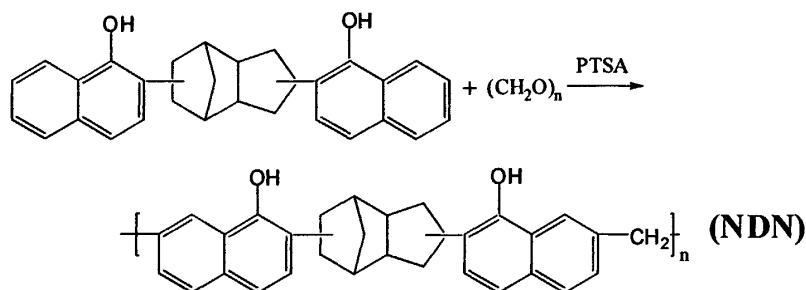


图 3-3 NDN 的合成

IR(KBr): 3443cm<sup>-1</sup> (-OH); 1386cm<sup>-1</sup> (C-O); 1658cm<sup>-1</sup>, 1598cm<sup>-1</sup>, 1508cm<sup>-1</sup> (萘环). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)δ: 8.29(d, -OH), 6.72-7.76(br, 萘环 H), 4.53-4.72 (m, 连接萘环的亚甲基), 1.0-3.0(br, DCPD-CH, -CH<sub>2</sub>). GPC: Mn=973, 多分散系数 1.61。

### 3.2.2.3 含萘环/DCPD 结构环氧树脂 NDEP 的合成

将 21.9g 产物 NDN, 100ml 环氧氯丙烷加入到带有磁力搅拌器, 温度计, 氮气导入管, 恒流泵的反应器中, 加入 0.05 g 苄基三甲基氯化铵作相转移催化剂。升温到 100℃, 通过恒流泵中缓慢加入 40wt% NaOH 水溶液 9g, 反应 4 小时, 冷却。过滤除去生成的盐, 水洗至中性, 减压蒸馏除去过量的环氧氯丙烷, 得到 27.2g 暗黄色固体 NDEP, 环氧值为 0.351, 反应式如图 3-4 所示:

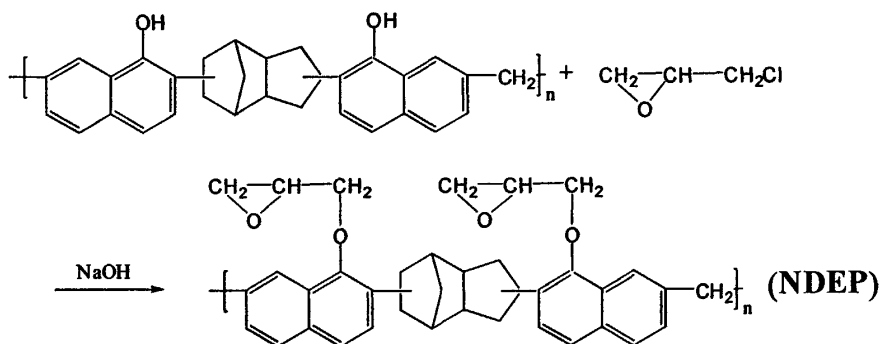
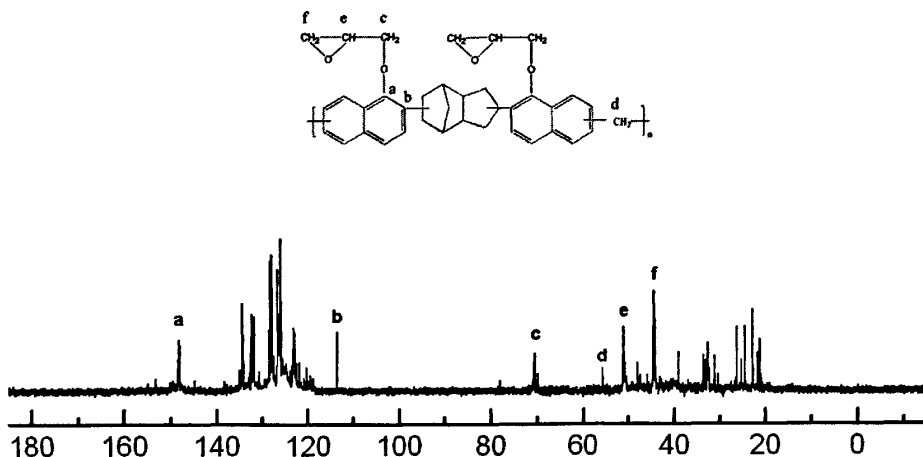


图 3-4 NDEP 的合成

IR(KBr): $3421\text{cm}^{-1}$ (-OH), $1090\text{cm}^{-1}$ (C-O), $1622\text{cm}^{-1}$ , $1597\text{cm}^{-1}$ , $1506\text{cm}^{-1}$ ( 萘 环 ), $907\text{cm}^{-1}$ (环氧基).  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, $d_6$ ) $\delta$ : 6.82-7.96 (b, 萘环 H), 4.50-4.76 (m, 连接萘环的亚甲基), 1.0-3.9 (b, DCPD, 环氧丙基).  $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, $d_6$ ) $\delta$ : 148.2, 134.4, 130.0-122, 120.1, 113.6 (萘环) 70.1, 51.6, 43.6 (环氧丙基) 55.1 (连接萘环的亚甲基) 46.9, 46.7, 39.2-20.7 (DCPD) , (见图 3-5) GPC:  $M_n=1264$ , 多分散系数 1.76.


 图 3-5 NDEP 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

### 3.2.3 树脂固化

环氧树脂与固化剂 DDS 按化学计量比 1: 1 混合均匀, 部分溶解于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和丙酮的混合溶剂中, 待溶液澄清后真空室温下脱去溶剂, 所得混合粉末置于冰箱中作为 DSC 待测样品。另一部分研磨均匀, 置于模具中, 在烘箱里按  $110^\circ\text{C}$  1h、 $160^\circ\text{C}$  1h、 $200^\circ\text{C}$  2h 固化, 自然冷却至室温, 防止样品开裂。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 合成与表征

合成 1-萘酚和 DCPD 烷基化产物时，在 1-萘酚大大过量和合适的温度的条件下，可以得到所需的目标产物 NDA，反应机理为萘酚环上的亲电取代。首先，DCPD 和  $\text{AlCl}_3$  反应生成碳正离子<sup>[8]</sup>（见图 3-6）

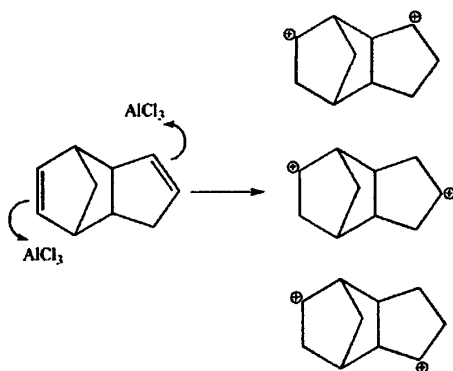


图 3-6 三种 DCPD 活性碳正离子

这三种可能结构的碳正离子作为亲电试剂进攻萘环并生成 C-C 键。由于存在不同结构的活性碳正离子，并且亲电试剂可能进攻萘环上不同的位点，得到的 1-萘酚和 DCPD 烷基化产物是一组同分异构体的混合物。类似的反应在近年来的文献中也有报道，例如苯酚和 DCPD<sup>[8]</sup>的反应以及萘酚与柠檬烯的反应<sup>[18]</sup>也存在相似的机理并同样存在同分异构体，通过质谱和核磁共振氢谱也可以得到证实。虽然烷基化产物具有不同的取代结构，但由于均能得到最终树脂产物并且将萘环和 DCPD 基团引入到树脂结构中，所以在本文的研究内容中并未深入研究同分异构体的组分情况以及分离方法，而是直接进行下一步的扩链反应。从烷基化产物 NDA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图（图 3-2）发现，DCPD 上的饱和质子在化学位移 1.0-3.0 的区域内呈多重峰，而 ESI 质谱中仅存在单一的离子峰（ $m/z=419.1$ ），如图 3-7 所示，即产物 NDA 具有单一的分子量，说明了产物 NDA 是由一组同分异构体混合组成，萘环上的质子分布在化学位移 6.87-7.86 的范围内，而原本属于 DCPD 上双键化学位移 5.0-6.0 范围没有明显信号，说明  $\text{C}=\text{C}$  双键在反应中被完全打开并生成了目标产物。此外，反应物 1-萘酚和 DCPD 的化学计量比以及反应的温度对反应产物的结构也是有影响的，当反应温度较低时，主要产物为 DCPD 单取代产物，即一个萘酚分子和一个 DCPD 分子连接，DCPD 仅有一个双键打开，

这时候 ESI-MS 上显示的离子峰强度最高的为 275 左右的单取代产物, 而  $^1\text{H}$  NMR

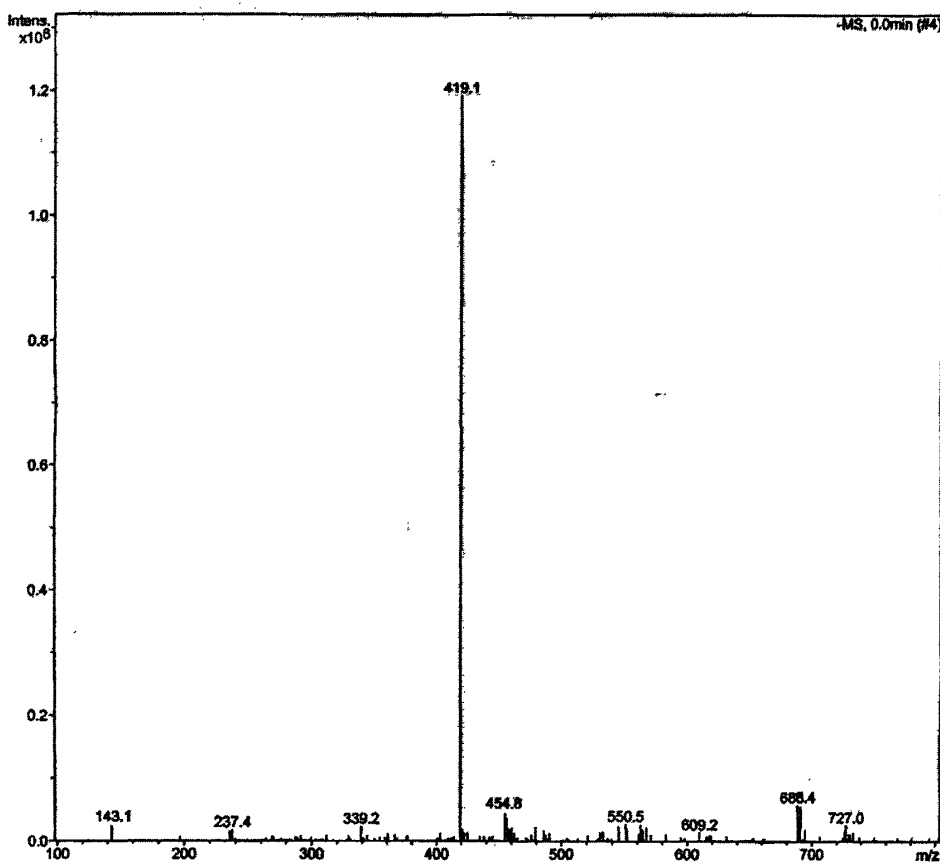


图 3-7 NDA 的 ESI-MS 谱图

上也发现不饱和双键质子的特征化学位移。经过反复的实验, 当萘酚大大过量, 在合适的温度条件下可以得到所需的双取代烷基化产物。

烷基化产物 NDA 在 p-STA 为催化剂条件下, 与多聚甲醛进行扩链反应得到多羟基酚醛型化合物 NDN。GPC 测试结果表明产物 NDN 重均分子量为 1561, 说明平均 2 到 3 个产物 NDA 分子通过亚甲基桥联得到相对高分子量的 NDN, 这样双官能度的烷基化产物称为多官能度的酚醛型产物, 分子中增加了一个环氧反应位点, 从而可以增加环氧树脂的交联密度。

NDN 与环氧氯丙烷反应得到 NDEP。FTIR 光谱分别如图 3-8(a)和图 3-8(b)所示, 图 3-8(a)中位于  $3443\text{cm}^{-1}$  处羟基的吸收峰在图 3-8(b)中基本消失, 说明 NDN 上的羟基已同环氧氯丙烷反应, 并在图 3-8(b)  $907\text{cm}^{-1}$  处出现相应的环氧基团的特征吸收峰。图 3-5 为 NDEP 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图, 环氧丙基对应化学位移在 70.1,



51.6, 43.6 处, 148.2 处的峰对应萘环上同氧原子相连的碳。而最终树脂 NDEP 的环氧当量经过滴定测量为 286g/eq, 和理论值的 269g/eq 接近。

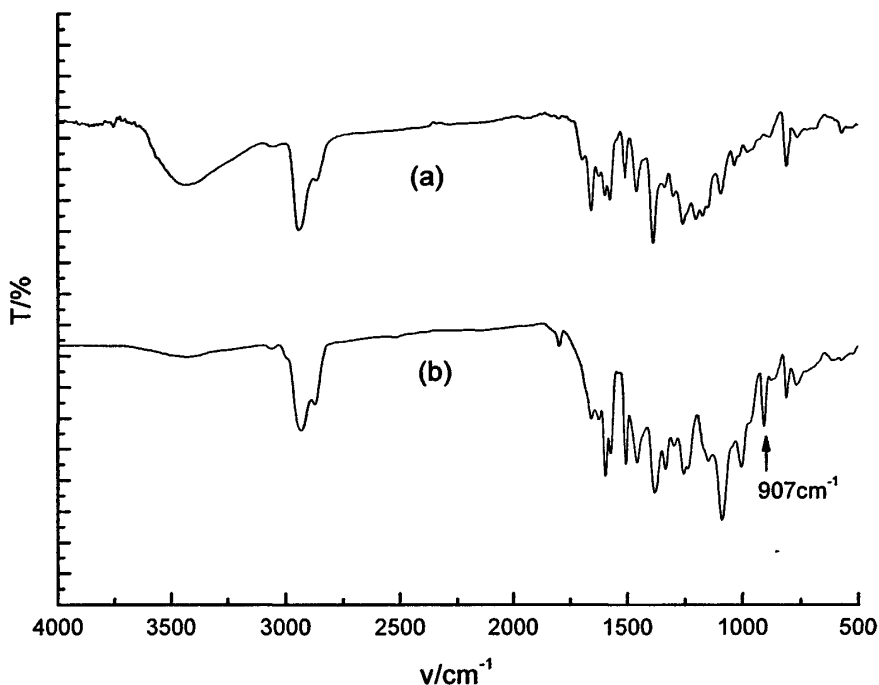


图 3-8 NDN 和 NDEP 的 FTIR 谱图

### 3.3.2 动态热固化行为

NDEP 与 DDS 的混合粉末用 DSC 线性升温量热以研究其固化行为, 动力学研究参照 Kissinger 模型<sup>[126,127]</sup>。根据 Kissinger 模型方法, 固化反应活化能可以由 DSC 曲线中固化放热峰峰谷温度, 即最大反应速率温度求得。其关系可以由下式表达:

$$\frac{d[\ln(q/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3-1)$$

式中  $T_p$  为放热峰峰值温度,  $q$  为升温速率,  $E_a$  是固化反应活化能,  $R$  为气体常数。因此,  $E_a$  可以由  $\ln(q/T_p^2)$  与  $1/T_p$  线性拟合斜率求得。固化反应级数也可以由 Crane 方法<sup>[128]</sup>求得, 如式 (3-2)所示:

$$\frac{d[\ln(q/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} - 2T_p \quad (3-2)$$

其中  $n$  为反应级数。

Tactix 556 是一种苯环/DCPD 环结构的商品化耐热型环氧树脂，其结构如图 2-3 所示，课题组同国外 Huntsman 公司联系，通过 Huntsman（中国）从瑞士取得，用以比较和评价 NDEP 同 DDS 的反应性能以及固化物性能。图 3-9 为 NDEP/DDS 和 Tactix556/DDS 体系在升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的 DSC 曲线，其固化

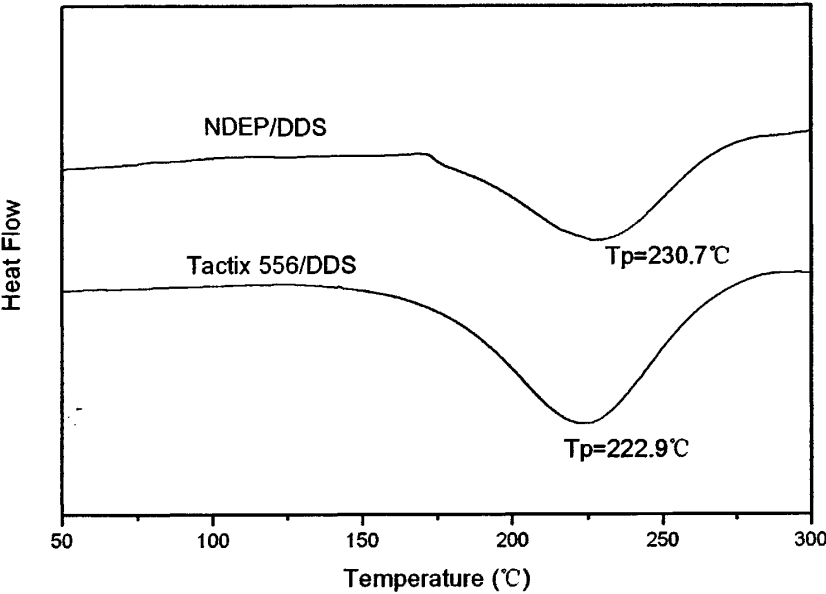


图 3-9 NDEP/DDS 和 Tactix556/DDS 体系 DSC 固化放热曲线

反应参数如表 3-1 所示， $T_o$  为起始放热温度。从图 3-9 和表 3-1 数据可以发现，Tactix 556/DDS 体系的  $T_o$  以及  $T_p$  较 NDEP 低，且体系活化能低于 NDEP/DDS 体系，说明 NDEP 与 DDS 的反应活性低于 Tactix 556 环氧树脂。

表 3-1 固化体系动态固化反应参数

Curing system	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$n$
NDEP/DDS	176.5	230.7	285.8	73.24	90.9	1.008
Tactix 556/DDS	151.7	222.9	277.6	106.01	82.1	0.997

3.3.3 固化物性能研究

3.3.3.1 动态热机械分析

动态热机械分析通常用来表征分析材料动态粘弹性随温度变化情况，也可以间接反映高聚物分子在不同温度下的运动情况，确定高聚物材料的玻璃化转变温度等<sup>[23]</sup>，NDEP/DDS 固化物以及 Tactix 556/DDS 固化物的动态热机械分析扫描曲线（DMTA）如图 3-10 所示，

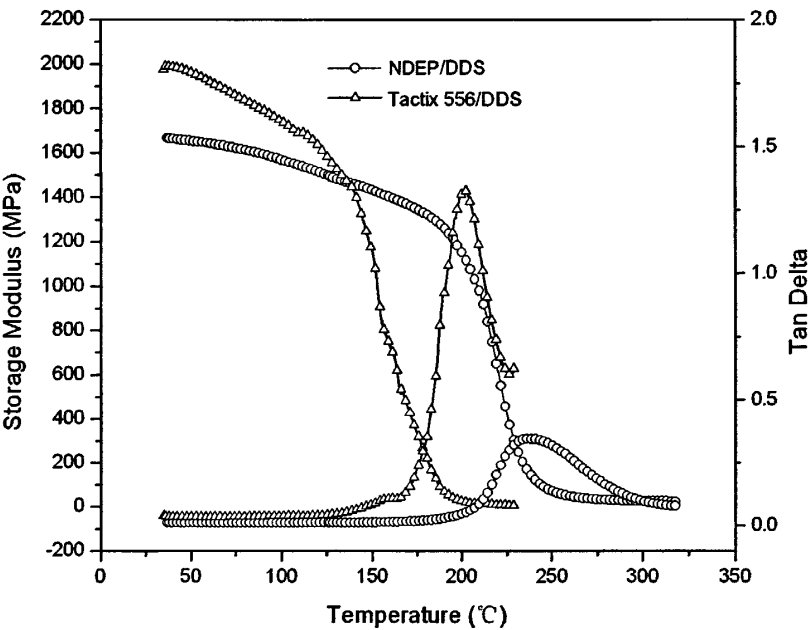
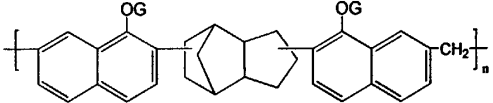
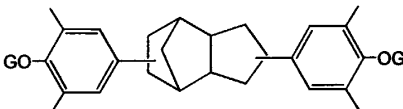
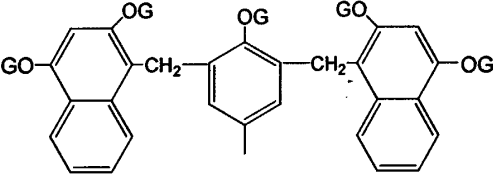


图 3-10 固化物 DMTA 曲线

力学损耗角正切值  $\tan \delta$  的峰值所对应的温度即为固化物的玻璃化转变温度。DMTA 结果表明,NDEP/DDS 固化物的玻璃化转变温度  $T_g$  为 236.2℃,高于 Tactix 556/DDS 固化物的 201.2℃,同样也高于文献中报道的苯环/DCPD 环氧树脂的 DDS 固化物的玻璃化转变温度,见表 3-2。并比较了不同的树脂结构对固化物玻璃化转变温度的影响。对比文献中报道的苯酚/DCPD 环氧树脂,在几乎相同的固化条件下,固化物的玻璃化温度比产物 NDEP/DDS 固化物低大约 40℃,两者的结构上的差异在于树脂骨架中的苯环被萘环替代,而 NDEP 经过扩链反应成为多官能团型环氧树脂从而增加了交联活性点,正是刚性萘环基团的引入和交联密

度的增加，共同促使产物 NDEP/DDS 固化物玻璃化转变温度的提升。对比文献中报道的三官能团萘环/苯环结构环氧树脂，对甲苯酚的两个邻位通过亚甲基和萘环相连，三个环氧基团距离较 NDEP 更为接近，使其具有较高的交联密度。而 NDEP 连接两个萘环的 DCPD 单元具有较大的体积，和刚性的萘环基团共同限制了固化物中的分子热运动，使其玻璃化温度得到提高。

表 3-2 不同结构环氧树脂玻璃化转变温度及吸水性

树脂结构	固化条件	T <sub>g</sub> /℃	吸水率/%
	DDS 100℃ 1h, 160℃ 1h, 200℃ 2h	236.2℃	0.73
	DDS 160℃ 1h, 180℃ 1h, 200℃ 2h	188.3℃ <sup>[8]</sup>	1.02 <sup>[8]</sup>
	DDS 150℃ 1h, 180℃ 2h, 230℃ 4h	230℃ <sup>[13]</sup>	0.85 <sup>[13]</sup>

其中 G 为  $\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2$

3.3.3.2 固化物热重分析

图 3-11 和图 3-12 为 NDEP/DDS 固化物在氮气和空气中的热重 (TGA) 及其微分曲线 (DTG)，TGA 曲线可以反映物质的热稳定性以及热降解特性。NDEP/DDS 固化物的 10%降解温度在氮气和空气中分别为 392.9℃和 373℃，表现出良好的热稳定性。在氮气气氛下，固化物在 800℃的残碳率达到 29.1%，高于文献中类似结构苯酚/DCPD 环氧树脂，且固化物在氮气下具有较高的残碳率。而在空气气氛中，从 600℃开始样品有明显的失重，最终 800℃的残碳率低于氮气气氛下残碳率。可以推断，NDEP/DDS 固化物在氮气和空气中存在不同的热降解机理，氧气的存在高温下促进了固化物的降解。

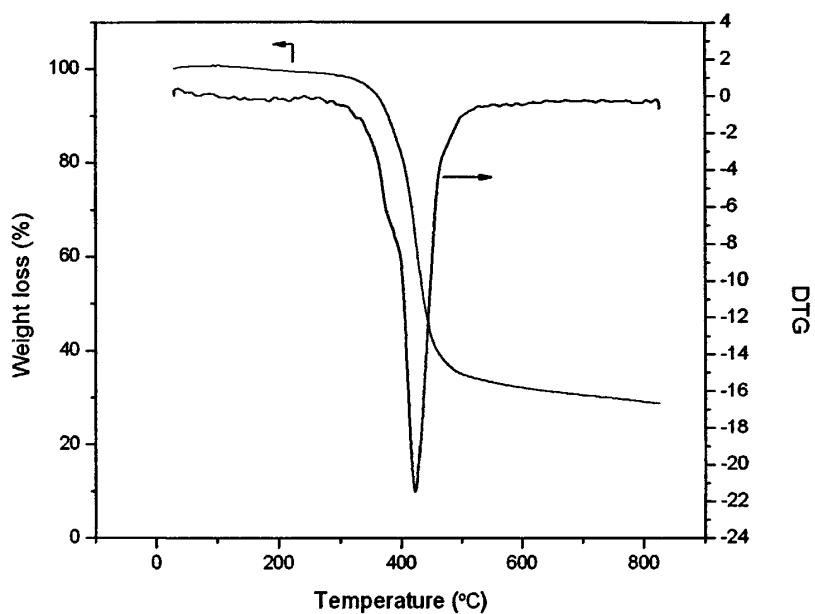


图 3-11 NDEP/DDS 固化物氮气气氛热失重曲线

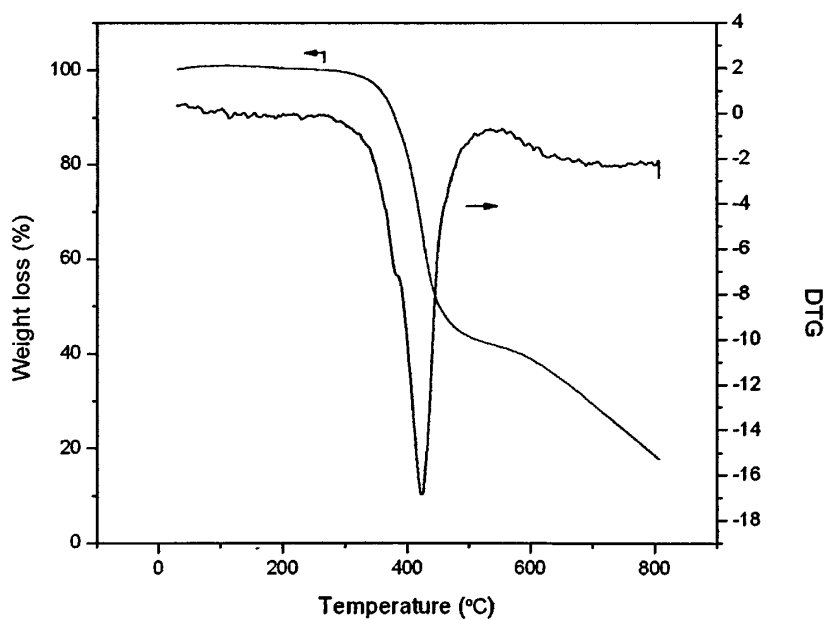


图 3-12 NDEP/DDS 固化物空气气氛热失重曲线

### 3.3.3.3 固化物耐湿性

环氧固化物的潮气吸收会降低材料的绝缘性能, 腐蚀电路模块, 降低材料的使用温度, 严重影响其在电子封装材料领域的应用。开发高耐热环氧树脂, 必须严格控制固化产物的耐湿性。固化物的吸湿率可由式(3-3)计算:

$$\text{Moisture absorption}\% = (W/W_0 - 1) \times 100\% \quad (3-3)$$

其中  $W$  为样品在  $100^\circ\text{C}$  水中浸泡 144h 后的重量,  $W_0$  为样品在真空烘箱脱水 24h 后的重量。通常情况下, 对于酚醛型环氧树脂或是使用酚醛树脂作为固化剂得到的固化物, 其吸水率会随着玻璃化转变温度的提高而上升<sup>[129]</sup>, 而 NDEP 由于憎水的萘环和 DCPD 的作用, 固化物在具有高玻璃化转变温度的同时具有较低的吸水率, 仅为 0.736%, 也低于 Tactix 556/DDS 固化物的 1.210%。

### 3.3.3.4 力学性能及介电性能

NDEP/DDS 固化物的拉伸、三点弯曲性能及介电常数如表 3-3 所示。在频率为 1MHz 下其介电常数  $D_k$  为 3.07, 低介电常数是源于 NDEP 树脂有良好的耐水性、分子极性较低等原因。拉伸模量和弯曲模量均较高, 但抗拉强度对某些实际应用场合还有待提高, 在可能的实际应用中, 需要加入增韧改性剂或其他增强材料, 这方面的研究也在本课题组已经展开。

表 3-3 NDEP/DDS 固化物的力学及介电性能

Tensile Properties			Flexural Properties			$D_k$
Tensile strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Strain at break (%)	Flexural strength(MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Displacement at break(mm)	
12.94	1598.3	0.98	27.79	3006.8	1.79	3.07

## 3.4 本章小结

将萘环和 DCPD 结构单元引入到分子骨架中, 通过三步反应合成了一种新型的高耐热型环氧树脂, 其结构通过 MS, NMR, FTIR 和 GPC 进行了表征。树脂经固化剂 DDS 固化后, 所得固化产物样品经 DMTA 测得玻璃化转变温度  $236.2^\circ\text{C}$ , TGA 测试表明固化物在氮气气氛中 10%失重温度为  $392.9^\circ\text{C}$ , 高温下具有较高的残碳率, 在空气中由于氧气的作用失重速率较氮气略快。同时, 固化物还具有极低的吸水率, 具有良好的耐湿性。这些良好的性能使得 NDEP 树脂在可能的电子电气封装材料及复合材料领域有广阔的应用前景。

## 第 4 章 酚醛型环氧固化剂 NDN 固化性能研究

本章以酚醛型环氧固化剂 NDN 分别固化两种双酚 A 型环氧树脂 E-51 和 E-12, 对其固化物性能进行表征, 并同传统耐热型固化剂 DDS 比较。结果表明, 使用 NDN 为固化剂所得固化产物具有更高的玻璃化转变温度和更好的热稳定性及耐湿性。

### 4.1 引言

在环氧树脂的应用研究中, 固化剂是其中一重要的组成部分, 与环氧树脂在一定条件下固化反应, 生成立体网状结构的产物, 从而显现出各种优良的性能。从化学反应角度上来说, 固化反应是将环氧树脂和固化剂所具有的化学结构连接起来, 因而固化物的性能不仅仅取决于环氧树脂本身, 固化剂的种类和结构对最终固化产物的性能也起着重要作用。

固化剂种类繁多, 各种固化剂的固化温度也各不相同, 固化物的耐热性也有很大不同, 对于加成聚合型的固化剂, 芳香族多胺和酚醛型环氧固化剂具有较好的耐热性。而对于同一类固化剂, 虽然具有相同的反应官能团, 但由于化学结构不同, 其性质和固化物性能也可能不同, 通过改变固化剂的结构以求改善固化物性能, 是环氧树脂高性能化的一种方法<sup>[130]</sup>。这种方法改变了固化剂的原有结构, 增加特殊官能团, 或在分子链上引入特殊侧基和端基达到对环氧树脂增韧、提高耐热、耐候性等目的, 制备高性能的环氧树脂。

在研究耐热型环氧树脂的文献报道中, 引入刚性结构萘环是有效的手段, 萘环与其他芳环结构相连的环氧树脂<sup>[14-16]</sup>, 萘环与饱和脂肪环相连<sup>[18,19]</sup>以及含有萘环介晶单元的液晶环氧树脂<sup>[21]</sup>均有报道, 其固化物均表现出较高的玻璃化转变温度和热稳定性。此外, 环氧树脂固化物的玻璃化转变温度和热稳定性随着交联密度的增加而增加<sup>[131]</sup>, 萘环结构的多官能团环氧树脂比二官能团的萘环结构环氧树脂具有更好的耐热性<sup>[13,16]</sup>。在含萘环结构固化剂方面报道较少, 开发含萘环结构的环氧固化剂同样也是一种向固化物中引入刚性萘环结构的有效方法, 第 3 章中合成的中间产物多羟基化合物 NDN 就是一种含有萘环和 DCPD 环的酚醛型固化剂。NDN 主链中不仅含有刚性基团, 本身的酚醛型结构也增加了其与环氧树脂的反应生成的固化物交联密度, 是制备耐热型环氧树脂固化物的另一种途径, 同时由于固化剂可以和多种通用型环氧树脂固化, 使用可更为灵活。

本章以 NDN 作为固化剂，分别同双酚 A 型固体环氧树脂 E-12 和液体环氧树脂 E-51 固化，研究了固化物的动态热机械性能，在空气和氮气气氛中热失重情况，以及耐水性能，并同前面章节介绍的 NDEP 固化物进行比较分析。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 原料及表征方法

DCPD: AR, Fluka 公司; 1-萘酚: AR, 上海亭新化工试剂公司; 无水三氯化铝: CP, 国药集团上海化试公司; 多聚甲醛: AR, 天津化学试剂公司; 对羟基苯磺酸 (p-TSA): AR, 国药集团上海化试公司; 三苯基磷, Acros 公司; 4,4'-二氨基二苯基砜 (DDS): AR, 上海寅生化工有限公司; 双酚 A 型环氧树脂 E-51, 环氧当量 196 g/eq 吴江合力化工有限公司; 双酚 A 型环氧树脂 E-12, 环氧当量 833 g/eq 黄山善孚化工有限公司。

热重分析 (TGA) 在 Perkin-Elmer Pyris 1 热重分析仪上进行, 升温速率为 10°C/min, 气氛分别为氮气和空气; 固化反应量热在 Perkin-Elmer DSC7 差示扫描量热仪上进行, 氮气气氛。动态热机械性能分析在 TA DMA Q800 上进行, 样条尺寸 2 mm×10 mm×30 mm, 程序升温速率 3°C/min, 空气气氛, 摆动频率 1Hz。吸水性测试所用样条尺寸 2 mm×10 mm×10 mm, 120 °C 下真空干燥 24h 称重, 置于 100°C 水中浸泡 144h, 测量吸水增重。

### 4.2.2 NDN 的合成

酚醛型固化剂 NDN 的合成同 3.2.2.2, 所得棕色产物用研钵研磨成粉末, 置于真空干燥箱内脱除残留溶剂备用。

### 4.2.3 固化过程

固体环氧树脂 E-12 低温研磨成粉末与等化学计量比的固化剂 DDS 及 NDN 粉末混合均匀, 加热至 100°C 熔融搅拌均匀, 置于真空烘箱内 100°C 脱气 15min, 趁热倒入模具中, 100°C 15min, 110°C 1h, 160°C 1h 及 200°C 2h 固化。称量等化学计量比的液体环氧树脂 E-51 和固化剂, 加热至 80°C 熔融搅拌均匀, 至于真空烘箱内 100°C 脱气 30min, 趁热倒入模具中, 110°C 1h, 160°C 1h 及 200°C 2h 固化, 缓慢冷却至室温脱模。



### 4.3 固化物性能研究

#### 4.3.1 动态热机械性能

作为高聚物材料，环氧树脂固化物仍然具有粘弹性，其力学性能受温度影响。动态热机械分析(DMTA)对高聚物的动态力学性能测量是在程序设定的温度下，测量材料在振动负荷下的动态模量、力学损耗与温度的关系。在聚合物试样上施加一个以正弦波形式变化的激励，测量其响应，即反映高聚物粘弹性的储能模量  $E'$ 、损耗模量  $E''$ 、以及力学损耗  $\tan \delta$ 。其中  $\tan \delta$  为损耗模量与储能模量的比值，它是高聚物材料的特征量，是一个与高聚物的力学松弛密切相关的量，高聚物的动态力学行为变化对玻璃化转变、结晶、交联、相分离等过程十分敏感。而储能模量  $E'$  可以衡量材料的刚性，同时间接反映高聚物结构、以及交联情况。图 4-1 为 E-51/NDN、E-12/NDN、E-51/DDS 以及 E-12/DDS 的储能模量随温度的变化情况。

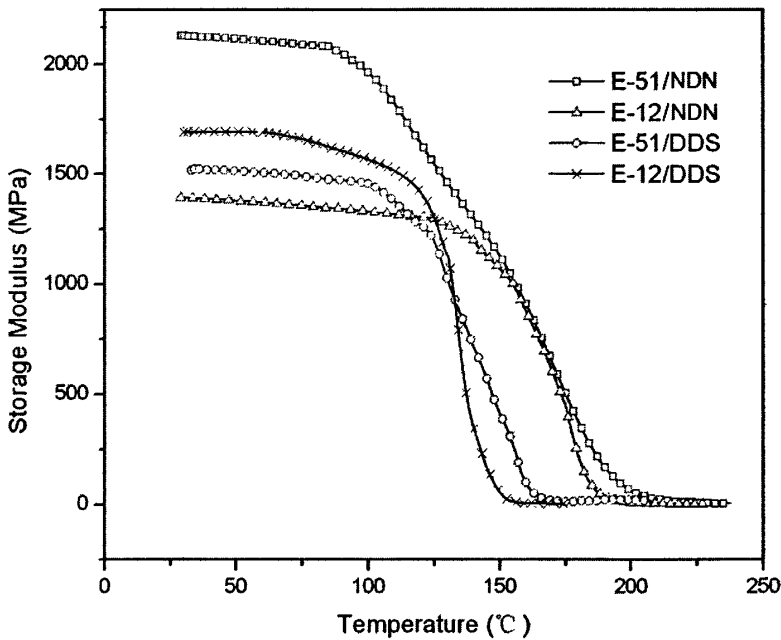


图 4-1 固化物储能模量随温度的变化

E-51/NDN 固化物在玻璃态具有更高的储能模量，这是由于 E-51/NDN 具有

四种固化物中最高的交联密度，同时刚性基团萘环和 DCPD 环含量也是最高。而在橡胶态，NDN 体系的固化物具有更高的储能模量，因为在橡胶态，链段运动更为剧烈，刚性基团如萘环、DCPD 环抑制环氧树脂链段运动的作用更为明显，表现出比 DDS 体系更高的储能模量。

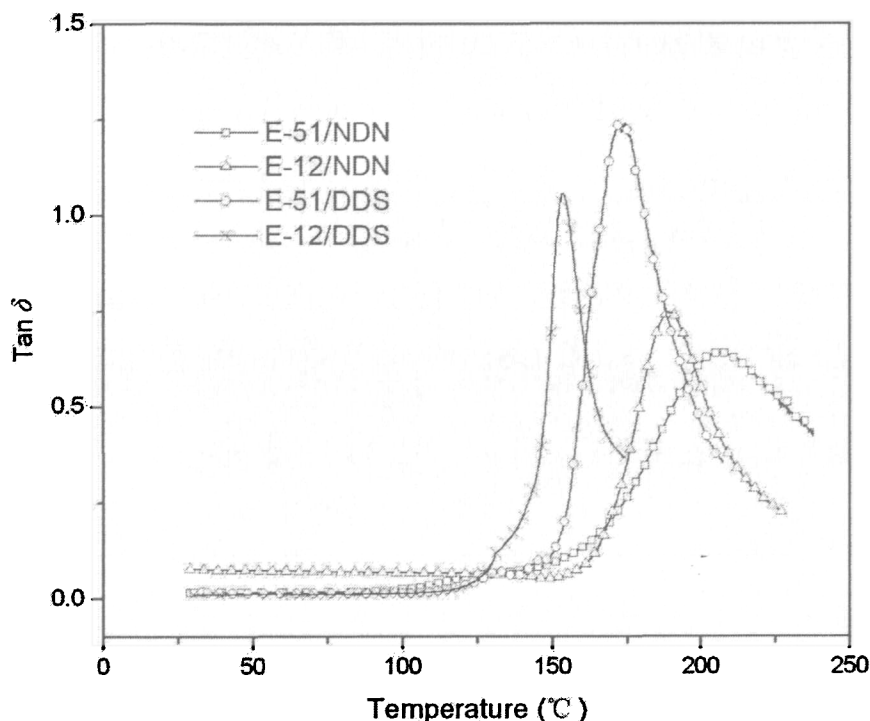


图 4-2 固化物力学损耗角正切  $\tan \delta$  随温度变化

图 4-2 为四种固化物力学损耗随温度的变化情况，DMTA 图中  $\tan \delta$  峰值对应温度为无定形材料的玻璃化转变温度。由图 4-2 可见，含有萘环和 DCPD 环结构的 E-12/NDN 和 E-51/NDN 固化物具有更高的玻璃化转变温度，比 DDS 体系固化物高出近 30℃，这显然与刚性结构的引入是分不开的。同时 NDN 的多交联官能团对玻璃化转变温度提升也有贡献。但同样是 NDN 作为固化剂，E-51/NDN 固化物的玻璃化转变温度比 E-12/NDN 高，这是因为 E-51 的环氧值高于 E-12，即同样含有两个环氧基团的环氧树脂分子，E-51 的分子链长远低于 E-12，交联产物结构则更为致密，而由于树脂和固化剂按等化学计量比混合，E-51/NDN 固化物中萘环和 DCPD 环含量更高，这些因素共同促成 E-51/NDN 固化物具有最高的玻璃化转变温度。

表 4-1 固化物热机械性能分析

Sample	$T_g$ (°C)	Storage Modulus (MPa)	
		Glassy Region <sup>a</sup>	Rubbery Region <sup>b</sup>
E-51/NDN	206.6	2107.2	33.31
E-12/NDN	189.5	1371.5	29.85
E-51/DDS	172.9	1507.0	14.17
E-12/DDS	153.6	1691.9	12.40

<sup>a</sup> Storage Modulus at 60 °C

<sup>b</sup> Storage Modulus at  $T_g$

4.3.2 固化物的热重分析

热重分析（TGA）是一种研究材料热稳定性的常用分析手段，当固化物在程序升温状况下，随着温度的不断升高，在某一温度开始出现固化物的分解。如果说环氧树脂固化物在高于其玻璃化转变温度后在某些场合会失去其部分应用价值，那么固化物一旦出现一定程度的热分解就彻底的丧失了使用价值。

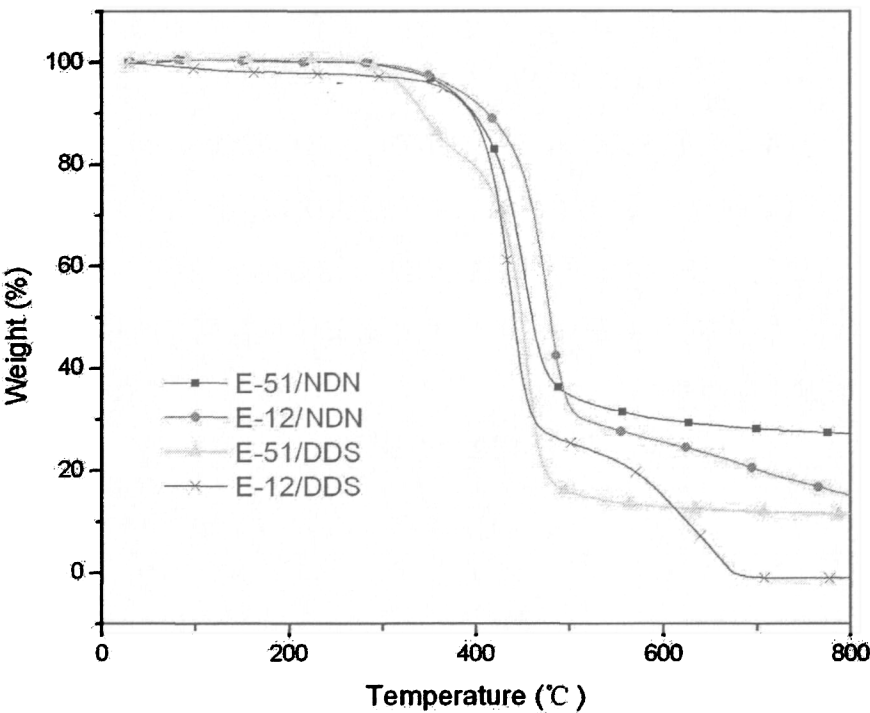


图 4-3 固化物在氮气气氛下 TGA 曲线

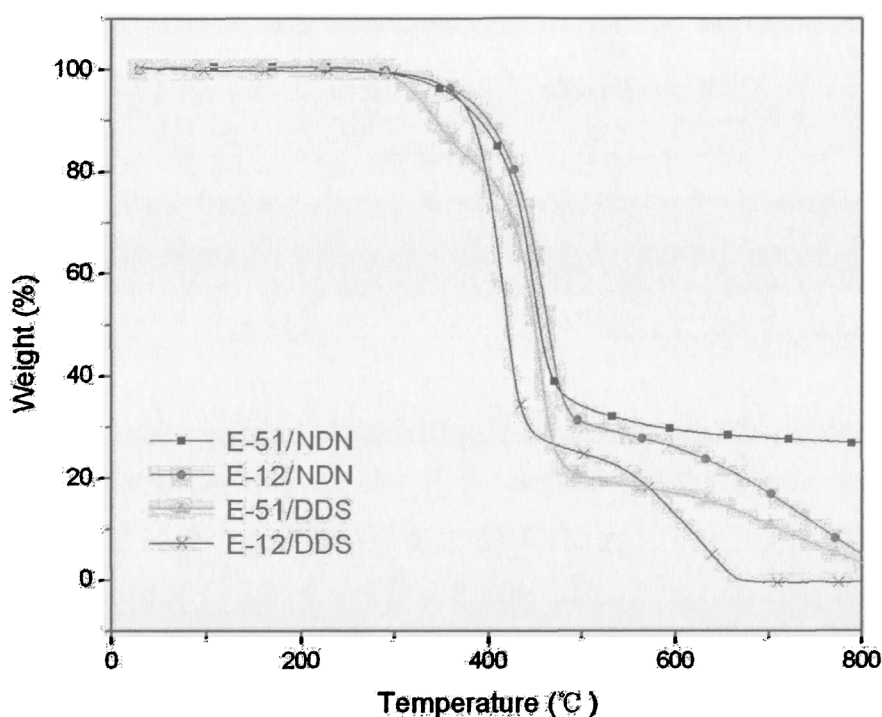


图 4-4 固化物在空气气氛下 TGA 曲线

图 4-3 和图 4-4 为 E-51/NDN、E-12/NDN、E-51/DDS 和 E-12/DDS 四种固化物在氮气和空气下的热失重曲线。由图可见，NDN 体系的固化物比 DDS 固化物热分解温度更高一些，具有更好的热稳定性，这是因为萘环结构能形成三共振结构，而苯环只能有两共振结构，萘环本身比苯环具有更好的热稳定性<sup>[13]</sup>。表 4-2 中列举了固化物的热失重情况。

表 4-2 固化物的热稳定性

Sample	Nitrogen atmosphere		Air atmosphere	
	T <sub>10%</sub> (°C)	Char yield (%) <sup>a</sup>	T <sub>10%</sub> (°C)	Char yield (%) <sup>a</sup>
E-51/NDN	398.2	27.10	390.9	26.83
E-12/NDN	412.8	15.07	399.8	4.99
E-51/DDS	344.1	11.36	344.7	3.36
E-12/DDS	395.1	0.11	382.5	0

<sup>a</sup> Char yield at 800°C

在 800°C 时的残碳率方面，NDN 体系更高，这也是因为萘环的存在使固化物更容易结炭并覆盖在材料表面<sup>[18]</sup>，在空气气氛中，当温度上升至 600°C 附近时，E-12/NDN、E-51/DDS 和 E-12/DDS 固化物出现了又一次的明显失重，这与高聚物材料在高温下的有氧参与的热降解有关，甚至 E-12/DDS 最终的残碳率为 0。

尽管如此，E-51/NDN 固化物 800℃残碳率还是高达 26.83%，这也与固化物中较高的萘环含量有关。

### 4.3.3 固化物耐湿性能

环氧树脂固化物的吸湿性会导致材料绝缘性能变差，力学性能降低。随着吸水率的增加，还会导致固化物的玻璃化转变温度的降低。环氧树脂吸收的水可能以几种状态存在：吸附于树脂固化物的微孔中；以分子状态分散于固化物中；吸附在树脂亲水基团上。所以影响环氧树脂固化物吸水率的因素也有很多，例如分子骨架本身的亲水性大小、固化后未反应的极性基团如羟基和氨基的多少以及固化物在固化过程中可能产生的气泡等。其中，残留极性基团和固化物微孔可以通过固化配方的选择和工艺的调整达到优化，而树脂本身的结构却无法调整，是影响最大的因素。所以对于高性能环氧树脂固化物，吸水率是必须要控制的。固化物的吸水率按下式计算：

$$\text{Moisture absorption\%} = (W/W_0 - 1) \times 100\%$$

其中  $W$  为样品在 100℃水中浸泡 144h 后重量， $W_0$  为样品在真空烘箱脱水 24h 后重量。表 4-3 列出了 E-51/NDN、E-12/NDN、E-51/DDS 和 E-12/DDS 四种固化物的吸水率。

表 4-3 固化物的吸水率

Sample	Water absorption (%)
E-51/NDN	0.662
E-12/NDN	0.971
E-51/DDS	1.437
E-12DDS	1.892

从表 4-3 中可以发现，NDN 体系固化物吸水率更低，也再次证明了萘环和 DCPD 的引入提高了环氧树脂固化物的耐水性，而使用同种固化剂 NDN 的两种双酚 A 型环氧树脂，E-51/NDN 固化物的吸水率比 E-12/NDN 固化物更低一些，其中 E-51/NDN 固化物具有良好的耐湿性的同时还具有较高的玻璃化转变温度。

## 4.4 本章小结

作为引入刚性基团的另一种方法，本章研究了酚醛型固化剂 NDN 同双酚 A

型环氧树脂固化后的固化物的性能,结果表明,NDN 较常用的耐热型固化剂 DDS 对固化物耐热性能提升更明显,且具有良好的耐湿性,特别是 E-51/NDN 固化物表现出良好的综合耐热性能。同第 3 章中耐热型环氧树脂 NDEP 与 DDS 固化物相比,E-51/NDN 固化物玻璃化转变温度也能达到 200℃以上,虽然比 NDEP/DDS 固化物玻璃化转变温度低,但仍然具有良好的耐热性,而由于 NDN 作为固化剂可以和不同分子量的双酚 A 型环氧树脂固化,其使用更为方便,NDN 的这些良好的性能也为提高环氧树脂耐热性方面提供了一种更为简便灵活的解决方案。

## 第 5 章 一种新型含磷环氧树脂的合成及性能研究

本章合成了一种新型含磷二羟基化合物双-(3-羟基-苯氧基)苯基磷氧化物 (BHPPO), 并在此基础上合成了含磷环氧树脂 BHPPO-EP, 表征了其结构, 用 DDS 固化后, 对固化产物的热稳定性, 阻燃性能和力学性能进行了研究。

### 5.1 引言

易燃性是环氧树脂一最大缺陷, 双酚 A 型环氧树脂的氧指数只有 19.8, 属于易燃材料, 而各应用领域对环氧材料的阻燃性能提出了更高的要求, 对其进行改性研究显出十分重要的意义。含卤环氧树脂在引入含有阻燃性能的官能团进入环氧树脂主链以及合成高性能的环氧树脂固化剂两方面都得到了广泛的应用, 含卤环氧固化物在燃烧过程中能产生高活性的自由基捕获剂, 从而可在气相中有效地阻止燃烧, 但同时也产生大量的腐蚀性和有毒气体, 对人类健康产生威胁。因此, 无卤阻燃性环氧树脂体系的开发尤为重要, 并把主要的目光集中在了阻燃效果好、对固化物性能影响较小的磷系阻燃环氧树脂。

第 2 章内容介绍了目前含磷环氧树脂的研究进展, 大部分的工作仍是通过引入有机磷化合物 DOPO 至环氧树脂侧基上, 或是用以固化剂改性, 或是与环氧树脂和固化剂共混使用。近年来直接将磷作为环氧树脂主链结构元素, 合成了含磷骨架环氧树脂和固化物<sup>[113-115]</sup>, 其固化物具有优异的阻燃性能和良好的综合性能。本章所介绍的工作以此为切入点, 以苯基二氯氧磷和间苯二酚为原料, 合成了一种新型含磷二羟基化合物双-(3-羟基-苯氧基)苯基磷氧化物 (BHPPO), 并由 BHPPO 进一步合成了新型含磷环氧树脂 BHPPO-EP, 通过 NMR、FT-IR、MS 等表征手段确证了其结构, 选用 DDS 为固化剂, 研究其固化产物的阻燃性能和热稳定性, 并同通用型双酚 A 环氧树脂以及含卤阻燃环氧树脂四溴双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂比较。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 原料及表征手段

苯基二氯氧磷 (PPD), AR, Acros 公司; 间苯二酚, AR, 如皋市江苏金陵

试剂厂；三苯基磷 ( $\text{Ph}_3\text{P}$ )，AR，Acros 公司；4-4'-二氨基-二苯基砷 (DDS)，上海寅生化工有限公司；环氧氯丙烷 (ECH)，CP，天津天泰化学制品有限公司；甲苯，二甲苯，CP，杭州至盛化学制品有限公司。四溴双酚 A 环氧树脂 (TBBA-EP，环氧当量为 244，溴含量 8.68%)，双酚 A 环氧树脂 (BA-EP，环氧当量 227)，吴江合力化工有限公司。

电喷雾离子化质谱 (ESI-MS) 分析所用仪器为 Bruker Esquire-LC-00075 质谱仪；红外光谱分析在 Nicolet 5700 FT-IR 光谱仪上进行； $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 所用核磁仪器型号为 Bruker Avance DMX 500 NMR；元素含量在 Thermofiningnigan EA-1112 元素分析仪上测定；热重分析 (TGA) 在 Perkin-Elmer Pyris 1 热重分析仪上进行，升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，气氛分别为氮气和空气；拉升性能在 Zwick Roell Z202 万能材料试验机上测量，拉升速率  $1\text{ mm}/\text{min}$ ，测试样条每组 5 根平行试验，哑铃型样条测试段截面尺寸  $6\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ，长  $40\text{ mm}$ ；三点弯曲性能亦在 Zwick Roell Z202 万能材料试验机上测定，移动速率  $0.5\text{ mm}/\text{min}$ ，样条尺寸  $3\text{ mm}\times 9\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ 。本实验氧指数测定严格按照 GB-2406 标准进行，测定实验设备为 HC-2 型氧指数测定仪。南京市江宁区分析仪器厂生产。试样长度  $7\text{--}15\text{ cm}$ ，宽度  $6.5\pm 0.5\text{ mm}$ ，厚度  $3.0\pm 0.5\text{ mm}$ ，制样 15 条待测。将试样垂直悬挂放置，用本生灯点燃试样，当火焰离开时计时开始，当试样在 3 min 内没有燃烧到 5 cm 则需适量提高氧气的含量，不断调整，使得试样在 3 min 内恰好燃烧到 5 cm 长度，并取三次平均值得到数据即为试样氧指数，在氧指数测试实验中，数据需要不断调整接近，因此需要大量的试样，但试样表面光滑程度对氧指数影响较大，因此制样时固化后树脂不能含有气泡，同时需要对样品表面进行处理，使其尺寸尽可能保持一致。

### 5.2.2 双-(3-羟基-苯氧基)苯基磷氧化物 (BHPPPO) 的合成

反应在带有机机械搅拌、回流冷凝器和温度计的 500 ml 四口瓶中进行，反应器置于恒温油浴中，先在反应器中加入 220 g 间苯二酚和 200g 二甲苯，缓慢升高油浴温度至  $125^\circ\text{C}$ ，待间苯二酚完全溶解后，将 80 g PPD 用微量进样泵滴加约 4 h，反应温度控制在  $125^\circ\text{C}$ ，使用 pH 试纸测试反应出口气体是否仍有 HCl，直到 pH 试纸不变色，反应结束，整个反应时间为 10h 左右。反应物用  $75^\circ\text{C}$  去离子



水反复水洗 7-8 次，去除产物中残留的间苯二酚。将水洗后得到的产物在 120℃ 真空蒸馏，去除溶剂二甲苯以及多余水分，得到暗红色粘稠固体。反应方程式如图 5-1 所示

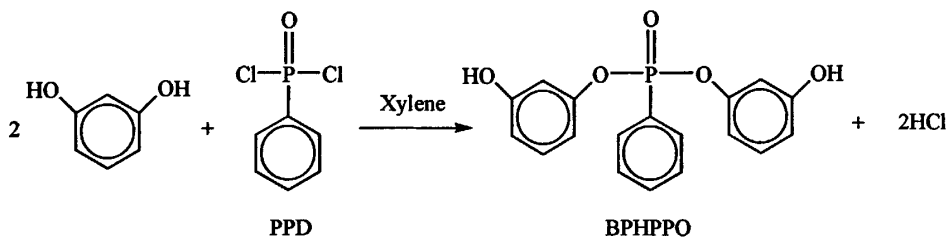


图 5-1 BHPPO 合成反应方程式

IR(KBr): 3323 $\text{cm}^{-1}$  (酚羟基); 1601 $\text{cm}^{-1}$ , 1479 $\text{cm}^{-1}$  (苯环); 1275.5  $\text{cm}^{-1}$  (P=O); 1234  $\text{cm}^{-1}$ , 979  $\text{cm}^{-1}$  (P-O-Ph) ; ESI-MS:  $m/z=342.5$  图 5-2); Elemental Analysis: Calc.%: C:63.16, H:4.38; Found %: C: 63.09, H: 4.50;

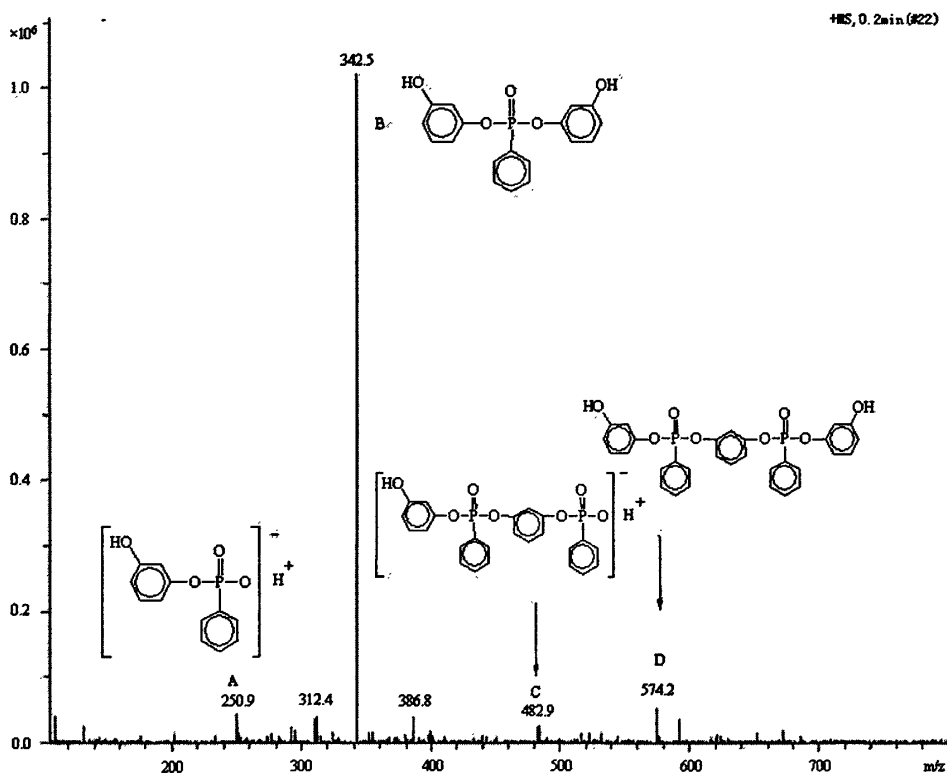


图 5-2 BHPPO 的 ESI-MS 谱图

### 5.2.3 含磷环氧树脂 BHPPO-EP 的合成

反应在带有机械搅拌、回流冷凝器和温度计的 250 ml 四口烧瓶中进行。反应器置于恒温油浴中，先向反应器内加入 34 g BHPPO 和 100 g 环氧氯丙烷 (ECH)，升温至 110℃，将 30 g(30wt%)的 NaOH 水溶液用微量进样泵缓慢滴加约 1.5 h，控制反应温度继续反应 2 h，加入 100 g 去离子水和 150 g 甲苯冷却，在分液漏斗中静置分层，取上层甲苯相溶液，用热的去离子水洗 3 次，真空蒸馏，除去溶剂甲苯及未反应的环氧氯丙烷，得到棕色产物 BHPPO-EP，其反应方程式如图 5-3 所示：

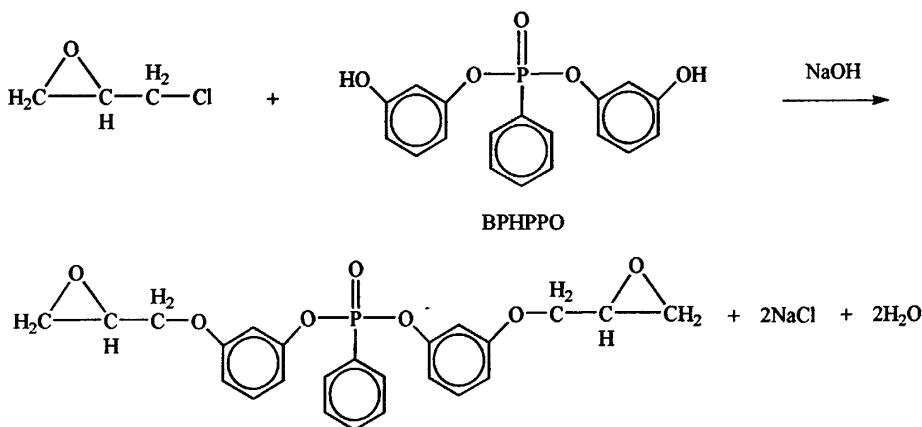


图 5-3 BHPPO-EP 的合成反应方程式

IR(KBr): 1604  $\text{cm}^{-1}$ , 1492  $\text{cm}^{-1}$  (苯环); 1289  $\text{cm}^{-1}$ (P=O); 1263  $\text{cm}^{-1}$ , 995  $\text{cm}^{-1}$ (P-C-Ph); 909.1  $\text{cm}^{-1}$  (环氧基团); Elemental Analysis: Calc.%: C:63.44, H:5.07; Found %: C: 63.21, H: 5.16;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO,  $\text{d}_6$ ) (ppm): 7.50(m, 1H, 苯环质子), 7.17-7.23(m, 4H, 苯环质子), 6.3-6.7 (b, 8H, 苯环质子), 4.31(d, 2H, ), 4.02(b, 2H), 3.61-3.80(b, 4H, ), 3.06(m, 2H, 环氧基团饱和和质子);  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO,  $\text{d}_6$ ) $\delta$ (ppm): 160.2, 160.0, 126-132, 107.6, 101.9 (苯环), 69.5, 50.2, 44.3(环氧基团)。

#### 5.2.4 环氧树脂固化物制备

将环氧树脂和固化剂 DDS 按化学计量比 1: 1 混合，添加 0.2wt%三苯基磷为固化促进剂，按照 150℃1h, 200℃2h, 260℃1h 固化。自然冷却至室温，得到固化样品。按同样条件制备四个体系固化样品，分别为 BHPPO-EP/DDS、BA-EP/DDS、TBBA-EP/DDS 和 BHPPO-EP/BHPPO 四组体系。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 BHPPO 的合成

BHPPO 由 PPD 和间苯二酚按摩尔比 4.5:1 反应合成,以二甲苯为反应溶剂。为保证两分子间苯二酚能和一分子 PPD 反应,必须保持在反应过程中间苯二酚处于大大过量的状态,而 PPD 反应活性很高,所以必须使 PPD 缓慢地加入到反应体系中,采用微量进样泵替代普通的滴液漏斗,使 PPD 的加入速度更缓和更稳定。图 5-2 为 BHPPO 的 ESI-MS 谱图,可以清楚地看到分子量在 342.5 的吸收峰,根据 BHPPO 的化学结构,分子量恰好为 343,因此,可以断定合成化合物的确就是 BHPPO,而且从图可知,其余的吸收峰强度都非常小,这也说明了合成产物中 BHPPO 的纯度较高。图中化合物 A 分子量为 250.9,推断为 BHPPO 经质子轰击后失去一个羟苯基而形成的化合物。而在 574.2 的吸收峰根据其分子量则应该是 BHPPO 与 PPD 继续反应生成的二聚体,同样道理,化合物 C 就是二聚体经质子轰击后失去一个羟苯基而形成的。从质谱图中各离子峰的强度来看,主要产物为 BHPPO,而其他诸如二聚体含量相当低。图 5-4 和图 5-5 为 BHPPO 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图,化学位移在 2.0 附近的峰为溶剂氘代丙酮的峰,化学位移 0 处为基准物四甲基硅烷。而在化学位移 2.0~3.0 范围中一部分小峰为产物中杂质。图 5-4 中, a 位置氢的化学位移为 7.97 附近的四重分峰; b 位置氢化学位移在 7.58 附近; c 位置氢的化学位移则在 7.68 附近;而与 P—O 键相连接的苯环上氢中, d 位置氢的化学位移可以确定是在 7.14 附近; g 位置氢的化学位移在 6.34 附近;而 BHPPO 化合物的特征氢苯羟基氢化学位移在 6.776;而在苯环中另外两个位置 f 和 h 的氢化学位移比较接近,且邻位的碳均和氧相连,故不能分别归属。

图 5-6 (A) 为 BHPPO 的红外谱图,  $1275.5\text{ cm}^{-1}$  处的强峰是由于 P=O 键伸缩振动产生的,这是含磷化合物的特征峰;在  $1252\text{ cm}^{-1}$  和  $979\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 P-O-C 的振动峰;  $3300\text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰则是苯羟基峰。

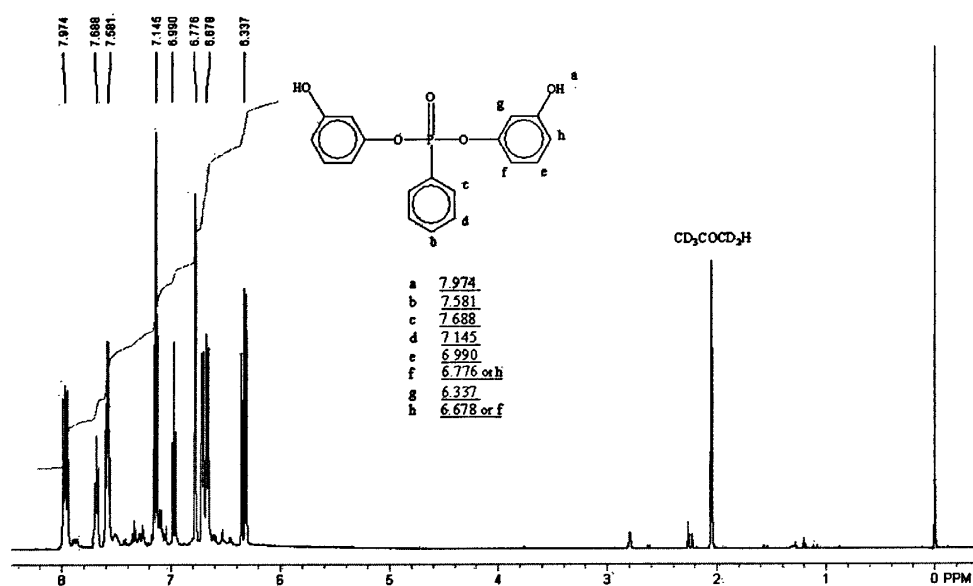


图 5-4 BHPPO 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

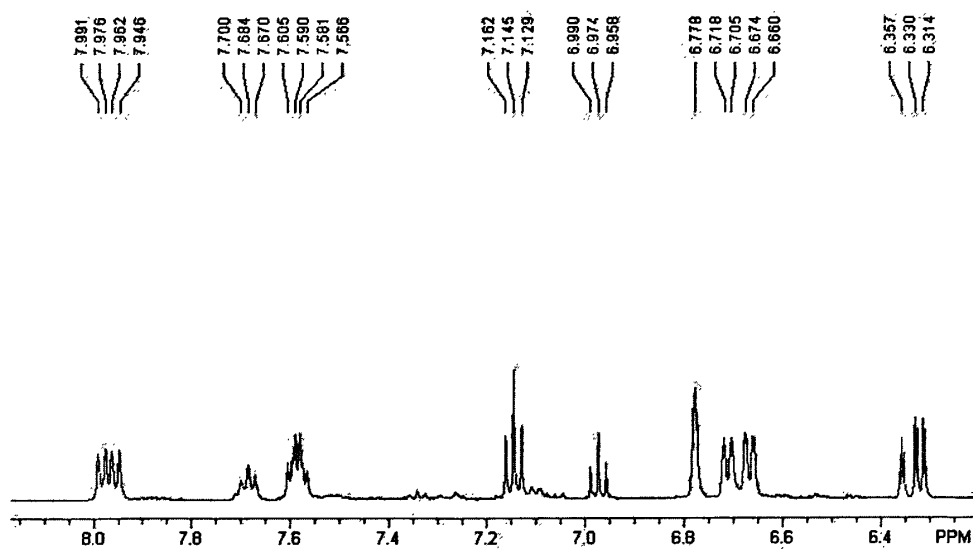


图 5-5 BHPPO 的局部  $^1\text{H}$  NMR 谱图

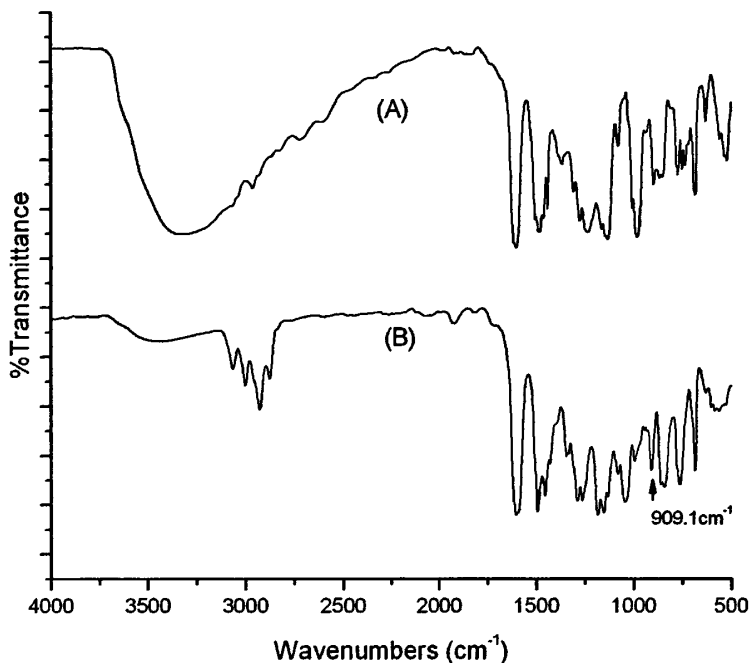


图 5-6 BHPPO (A) 和 BHPPO-EP (B) 红外谱图

### 5.3.2 BHPPO-EP 的合成

多羟基化合物同环氧氯丙烷在 NaOH 的存在下环氧化是制备环氧树脂的常用方法, 环氧氯丙烷不仅作为反应物, 同时作为反应溶剂, 为保证反应平稳进行, 仍然使用微量进样泵缓慢加入 NaOH 水溶液。图 5-6 (B) 为 BHPPO-EP 的红外光谱图, 在  $1289\text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰是由  $\text{P}=\text{O}$  键伸缩振动引起的, 这也是含磷化合物的特征峰; 在  $1263\text{ cm}^{-1}$  和  $995\text{ cm}^{-1}$  附近的峰是  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  键产生的振动峰,  $1604\text{ cm}^{-1}$ ,  $1492\text{ cm}^{-1}$  为苯环吸收峰, 对比图 5-6 (A) BHPPO 红外谱图可以发现,  $3300\text{ cm}^{-1}$  附近羟基吸收峰明显变小, 而环氧基团的特征吸收峰在  $909.1\text{ cm}^{-1}$  出现。说明羟基已经发生了环氧化反应。

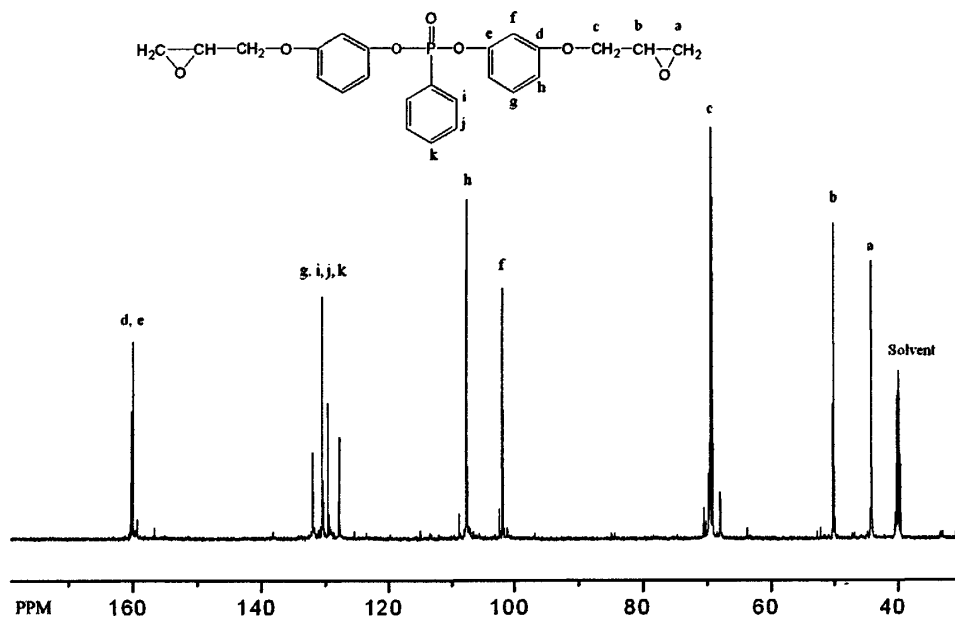
图 5-7 BHPPO-EP 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

图 5-7 为 BHPPO-EP 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图，各位置化学位移也在图中标注，其中化学位移为 69.5, 50.2, 44.3 处为环氧基团上的碳，化学位移为 160.1 处为与氧相连的碳。测得 BHPPO-EP 的环氧当量为 246.9 g/eq。通过各结构表征方法的共同验证，BHPPO-EP 的结构得以确认。

### 5.3.3 固化物性能表征

#### 5.3.3.1 固化物热重分析

分别对三种固化物 BHPPO-EP/DDS、BA-EP/DDS、TBBA-EP/DDS 分别在氮气和空气的气氛中以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  由室温升至  $800^\circ\text{C}$  进行 TGA 测试。比较 BHPPO 同双酚 A 型环氧树脂以及含溴阻燃环氧树脂的热稳定性差别。图 5-8 为三种固化物在氮气气氛中的 TGA 曲线。

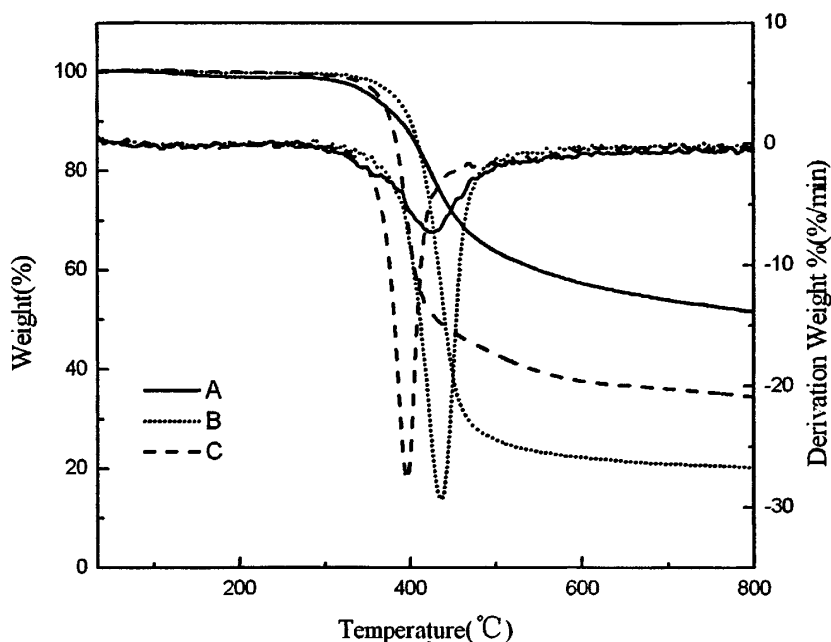


图 5-8 三种固化物在氮气气氛中的 TGA 曲线

A: BHPPO-EP/DDS; B: BA-EP/DDS C: TBBA-EP/DDS

图 5-8B 为通用型环氧树脂 BA-EP 与 DDS 固化后在氮气下的热分解质量曲线图。BA-EP/DDS 固化物质量下降 5% 时的温度为 384℃, 下降 10% 时为 401℃, 分解在 436℃ 加速。而在 800℃ 时 BA-EP 固化物的残炭率仅为 20.2%。图 5-8C 为含溴环氧树脂 TBBA-EP 与 DDS 固化后在氮气下的热分解质量曲线图。TBBA-EP/DDS 固化物质量下降 5% 时温度为 365℃, 下降 10% 时为 377℃, 分解在 396℃ 加速。同 BA-EP/DDS 固化物相比, TBBA-EP 固化物初始质量降低较快, 而过了失重速率拐点之后降幅较慢, 600℃ 以后趋于稳定了。在 800℃ 时 TBBA-EP/DDS 固化物的残炭率为 34.5%, 可知含溴环氧树脂固化物的热稳定性较好且残碳率较高。图 5-8A 为含磷环氧树脂 BHPPO-EP 与 DDS 固化后在氮气下的热分解质量曲线图。BHPPO-EP 固化物质量下降 5% 时温度为 357℃, 下降 10% 为 391℃, 分解在 427℃ 加速。同 BA-EP/DDS 固化物及 TBBA-EP/DDS 固化物比较可以发现, 初始阶段 BHPPO-EP/DDS 固化物质量下降速率最快, 但是下降到 10% 时含磷材料的阻燃性能开始显现, 下降的速率迅速降低, 500℃~

800℃之间都是极为缓慢的下降，而最后 800℃时的残炭率高达 51.8%，如此高的残炭率对于树脂固化物的阻燃性能是极有帮助的。

图 5-9 为三种固化物在空气气氛中的 TGA 曲线。

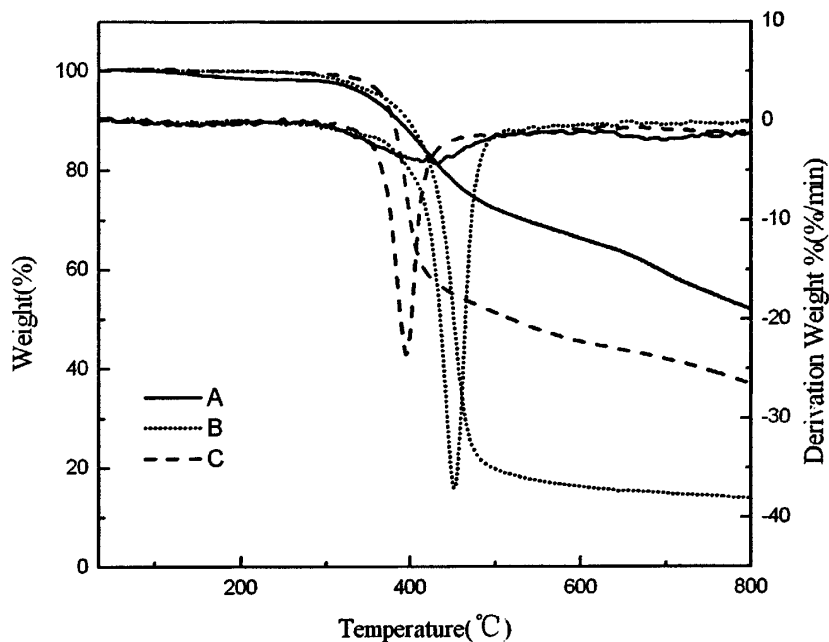


图 5-9 三种固化物在空气气氛中的 TGA 曲线

A: BHPPO-EP/DDS; B: BA-EP/DDS C: TBBA-EP/DDS

图 5-9B 为通用型环氧树脂 BA-EP 与 DDS 固化后在空气下的热分解质量曲线图。质量下降 5% 时的温度为 368℃，下降 10% 时为 400℃，失重速率拐点在 452℃。而在 800℃ 时 BA-EP 固化物的残炭率仅为 13.9%。这些均与在氮气条件下相类似，只是在空气中燃烧更加充分，残炭率也更低。图 5-9C 为含溴环氧树脂 TBBA-EP 与 DDS 固化后在空气下的热分解质量曲线图。质量下降 5% 时温度为 370℃，下降 10% 为 380℃，失重速率拐点在 397℃，与氮气条件基本接近。在 800℃ 时的残炭率为 37.1%。图 5-9A 为 BHPPO-EP 与 DDS 固化后在空气下的热分解质量曲线图。当质量下降 5% 时温度为 350℃，下降 10% 为 388℃，失重速率拐点在 432℃。而 800℃ 时的残炭率为 52.1%，这较氮气条件下反而略有升高，从图 5-8A 与图 5-9A 对比分析，固化后的树脂达到 800℃ 时仍在继续缓慢分



解,质量也随之下降,曲线仍有向下的趋势,而并不是如同 BA-EP/DDS 与 TBBA-EP/DDS 固化物一样基本趋于平衡,从失重速率来看,空气条件下质量下降的趋势更为显著,而在空气气氛下,BHPPO-EP/DDS 固化物在 680℃附近出现了另一个较为明显的重量下降台阶,而在氮气条件下则无此现象,这也是含磷化合物热分解过程中一特征<sup>[115]</sup>,随着温度的升高,环氧树脂固化物的含磷组分在空气中氧的作用下分解为覆盖在树脂固化物表面上一层含磷量较高的残留物,而该层残留物对表层以下的环氧树脂固化物起到了隔热作用,同时也在一定程度上部分隔绝了内层材料与氧气的接触。随着温度进一步的升高,表面的残留物不断分解,当到达 680℃时,残留物大部分分解,这时,残留物下的环氧树脂固化物的热分解就产生了第二个下降台阶。因此,相对于氮气条件,有氧气存在的空气条件下能够观测到这种双阶梯的分解曲线。

通过三种固化物 TGA 曲线的对比可以发现,不论在氮气条件下还是空气条件下,通用型环氧树脂固化物的热稳定性比较差,尤其是在高温条件下,分解较为完全,残炭率也较低;含溴环氧树脂固化物与通用型环氧树脂固化物相比,具有较好的热稳定性能,但与 BHPPO-EP/DDS 环氧树脂固化物相比仍较低;而对于 BHPPO-EP/DDS 环氧树脂固化物来说,其残炭率非常高,热稳定性能较前两者也更为优异。

### 5.3.3.2 固化物的阻燃性能

用以表征材料的阻燃性能的测试标准目前主要有两种:UL-94 标准和极限氧指数(LOI)。UL-94 标准中测试方法为观察材料在直接接触火源时的燃烧情况,并对其进行耐热性分析。

V-0 级:离火后 10 秒内熄灭,并不引燃其下方 30cm 处药棉。

V-1 级:离火后 10~30s 内熄灭,也不引燃其下方 30cm 处药棉。

V-2 级:离火后 30s 内熄灭,但引燃药棉。

极限氧指数(LOI)又叫临界氧浓度(COC)或者极限氧浓度(LOC)。是指试样在 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体中保持燃烧所需要的最低氧气含量,即氧在混合气体中的最低体积百分数。

$$LOI = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \times 100\%$$

式中[O<sub>2</sub>]、[N<sub>2</sub>]为氧气和氮气试验中所用气体流量，单位 L/min。氧指数低于 22 属于易燃性塑料；在 22~27 之间属于自熄性塑料，高于 27 属于难燃塑料。

对于两种不同的测试标准，UL-94 标准直观性强，便于比较，应用于工业化产品较多，但操作较为复杂，实验的重现性较差；而氧指数法本身是通过不断试验所得到的结果，重现性好，又能给出量化的数值结果，所以很多国家相继用它作为评价聚合物材料可燃性试验的方法，而学术研究中更多是用氧指数法来评判材料的阻燃性能。我国于 1980 年也制定了相应的国标 GB-2406。在本实验中，为方便比较，也是用氧指数来评价固化物的阻燃性能。

表5-1 BA-EP,BHPPO-EP,TBBA-EP固化物热性能及阻燃性能

Epoxy resin	P%	Br%	Curing agent	Temperature of Weight loss (℃)				Char yields at 800℃		LOI
				5%		10%		Air	N <sub>2</sub>	
				Air	N <sub>2</sub>	Air	N <sub>2</sub>			
BA-EP	0	0	DDS	368	384	400	401	13.9%	20.2%	22.5
BHPPO-E P	7.79	0	DDS	350	357	388	391	52.1%	51.8%	34
TBBA-EP	0	8.68	DDS	370	365	380	377	37.1%	34.5%	27

表 5-1 为三种环氧树脂固化物的 LOI 值。从表中可以看出，通用型环氧树脂固化物的氧指数仅为 22.5，在空气中可以直接燃烧，但是相对于文献资料中 LOI 为 19.8 略高，这是由于固化剂 DDS 本身具有一定的阻燃性能所致；而含溴环氧树脂固化物的氧指数相对于通用型环氧树脂固化物来说有较大的改善，达到了难燃级标准；而含磷环氧树脂在 DDS 作为固化剂条件下 LOI 为 34，大大超出通用型环氧树脂固化物以及含溴环氧树脂固化物，且能满足绝大多数阻燃材料的应用范围，结合环氧树脂固化物的热稳定性比较可知， BHPPO-EP 作为改性阻燃环氧树脂将是含溴环氧树脂优良的替代品。而在实验中将 BHPPO 作为固化剂使用固化 BHPPO-EP，其氧指数可以达到 37，但相应的，固化后材料的脆性很大，容易折断，机械性能不如多胺类固化剂得到的环氧树脂固化物，应用价值不高。

同时在实验过程中可以发现，通用型环氧树脂固化物燃烧时发烟较少；含溴环氧树脂固化物发烟量很大，而这也正是含溴环氧树脂被限制使用的一个原因；含磷环氧树脂 BHPPO-EP 固化物燃烧时发烟量极少，并且不断产生黑色的碳化物覆盖在树脂表面，且火苗较小，具有很好的燃烧阻隔能力，在实验中多次因碳

化物附着而使火焰湮灭，只有在氧气含量在 30%附近条件下才能将其点燃，也充分证明了其极佳的阻燃效果。

### 5.3.3.3 固化物的拉伸及弯曲性能

表 5-2 为 BHPPO/DDS 和 BA-EP/DDS 的拉伸及弯曲性能，拉伸模量为材料发生单位应变时候的应力，反映了材料抵抗变形能力的大小，拉伸模量越大，材料越不容易变形，表示材料的刚度越大。弯曲模量又称挠曲模量，在三点弯曲测试中，为垂直于样条发生单位弯曲形变时的应力，反映了材料抗弯曲变形的能力。从表 5-2 中可以发现，BHPPO-EP/DDS 在拉伸模量和弯曲模量上都比 BA-EP/DDS 固化物高一些，说明 BHPPO-EP/DDS 固化物刚度更高，在抗弯强度上，两者较为接近，且断裂挠度也相差不大。而在抗拉强度上，BHPPO-EP/DDS 固化物比 BA-EP/DDS 小，且断裂伸长率更小，说明 BHPPO-EP/DDS 固化物更硬更脆，这与 BHPPO-EP 的结构是有关的，BHPPO-EP 具有多个苯环结构，其主链结构的刚性基团比双酚 A 型环氧树脂更多，而柔性链较少，表现在拉伸性能上更为明显，而弯曲强度则相差不多。含磷环氧树脂在大大增加其阻燃性的同时，在弯曲强度上有一定的损失，需要在实际应用中通过添加剂，增韧剂进行改性。

表5-2 固化物的拉伸及弯曲性能

Epoxy resin	Tensile Properties			Flexural Properties		
	Tensile strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Strain at break (%)	Flexural strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Displacement at break(mm)
BA-EP	27.2	2980	1.0	53.5	2730	2.8
BPHPPPO-EP	14.6	3480	0.6	48.7	3060	2.4

## 5.4 本章小结

本章介绍的工作主要为含磷阻燃型环氧树脂的基础研究，设计合成了新型含磷化合物 BHPPO 并完成了结构表征，并以 BPHPPPO 为反应原料合成了新型含磷

环氧树脂，同 DDS 固化后，对固化物的热稳定性以及阻燃性能进行了测试。通过对 BHPPO-EP/DDS 环氧树脂固化物的热稳定性能测试以及和双酚 A 型环氧树脂及含溴阻燃环氧树脂比较发现，新型含磷 BHPPO 结构环氧树脂固化物的热稳定性优异，残炭率远高于 BA-EP 和 TBBA-EP 固化物的残炭率。通过以氧指数法对 BHPPO-EP/DDS 固化物的阻燃性能的测试表明，其氧指数达到 34，固化物达到了难燃级标准，在燃烧时产生的烟尘少，是一种综合性能较为优异的无卤阻燃型环氧树脂。

## 第 6 章 NDEP/BHPPO 体系固化动力学及固化物性能

本章介绍了一种以含萘环结构耐热型环氧树脂 NDEP 与含磷化合物 BHPPO 所组成的新型环氧固化体系,用 Kissinger 模型、改进等转化率法以及带有扩散因子修正项的 Kamal 模型研究了其固化反应动力学,同时对 NDEP/BHPPO 固化物的耐热性能和阻燃性能进行了研究和讨论。

### 6.1 引言

在第 2 章文献综述中提到,环氧树脂的耐热性和阻燃性能是环氧树脂高性能化的重要研究方向。不论是对环氧树脂主链骨架进行重新设计或者是合成新型结构的固化剂,其目的也是为了将刚性耐热的结构或是含磷的阻燃元素引入到环氧树脂固化物交联结构中,其耐热性和阻燃特性才得以体现。刚性萘环结构的引入可以显著的提高环氧树脂固化物的玻璃化转变温度和热稳定性,萘环和环戊二烯环结构的环氧树脂 NDEP 也证明了这一点。而含磷结构的环氧树脂 BHPPO-EP 的固化物也因为交联网络结构中含有磷元素骨架,在燃烧时能生成阻隔层以达到低烟低毒的阻燃特性。而用以合成 BHPPO-EP 的有机磷化合物 BHPPO 因含有两个羟基作为环氧树脂交联点,本身也可用作固化剂使用。所以为满足环氧树脂固化物在某些场合需要高的热稳定性和阻燃特性的应用环境下,需要制备耐热性和阻燃性能均良好的环氧树脂固化物。而文献报道中以合成的阻燃环氧树脂本身一般含有苯环结构,具有一定的热稳定性,但对比通用型的环氧树脂,耐热性提升幅度有限,将耐热性能更好的萘环引入到阻燃环氧树脂中的研究未见报到。因此,本章内容以 BHPPO 为固化剂来固化耐热型环氧树脂 NDEP,来制备具有良好耐热和阻燃特性的新型环氧树脂固化物。

对于 NDEP/BHPPO 固化体系,环氧树脂和固化剂均不同于通用型的商品化产品,是一个新的固化体系,其固化反应的动力学值得探讨和研究。在环氧树脂固化的过程中,伴随着许多的物理变化和化学变化,不同的固化体系会表现出不同的固化行为,最终使材料具有不同的力学性能和热性能。在研究环氧树脂固化的方法中,用差示扫描量热仪(DSC)测量固化反应过程的放热情况从而得到反应的转化率和反应速率是最为常用的研究方法。而 DSC 研究固化反应时,可以使用线性升温的方式也可以采用等温固化量热的方法。在研究等温固化反应动力

学模型中, Kamal 模型<sup>[132]</sup>是最为常用的方法, 结合在反应末期加入的扩散因子修正项, 可以很好的拟合实验数据, 从而得到等温固化反应的活化能、反应速率常数、反应级数等动力学参数。在非等温固化动力学研究中, Kissinger 模型<sup>[126]</sup>则是十分简便并常用的方法, 通过对不同升温速率下反应放热峰值温度进行线性拟合即能得到固化反应的活化能。近年来, Vyazvkin 等人提出了一种改进等转化率方法 (AICM) 研究固化反应动力学, 假定反应的机理同升温程序无关, 可以得到反应活化能随着转化率的变化, 从而帮助研究固化反应的机理。

本章介绍的工作内容, 研究 NDEP/BHPPO 固化体系的非等温以及等温反应动力学, 通过不同模型对反应动力学参数进行估算和比较, 并讨论反应可能的进行机理。同时对 NDEP/BHPPO 固化物的热稳定性、耐湿性能、阻燃性能进行表征和评价。

## 6.2 实验部分

### 6.2.1 原料和表征方法

NDEP 和 BHPPO 按照前面章节 3.2 和 5.2 合成。

固化反应动力学研究在 Perkin-Elmer DSC7 差示扫描量热仪上进行, 氮气气氛, 非等温固化按如下设定程序进行: 温度 30~300℃, 升温速率分别为 5℃/min、8℃/min、10℃/min、12℃/min、15℃/min 和 20℃/min。等温固化选取温度为 165℃、175℃、185℃、195℃和 205℃五个不同的温度。

固化物表征: 热重分析 (TGA) 在 Perkin-Elmer Pyris 1 热重分析仪上进行, 升温速率为 10℃/min, 气氛分别为氮气和空气; 固化反应量热在 Perkin-Elmer DSC7 差示扫描量热仪上进行, 氮气气氛。动态热机械性能分析在 TA DMA Q800 上进行, 样条尺寸 2 mm×10 mm×30 mm, 程序升温速率 3℃/min, 摆动频率 1Hz。吸水性测试所用样条尺寸 2 mm×10 mm×10 mm, 120℃下真空干燥 24h 称重, 置于 100℃水中浸泡 144h, 测量吸水增重

### 6.2.2 固化样品制备

将等化学计量比 NDEP 和 BHPPO 混合均匀, 部分在丙酮和 DMF 混合溶剂

中溶解，室温真空脱除溶剂，得到混合粉末用于 DSC 测试，另一部分在模具中按 120℃1h、160℃1h 和 240℃1h 固化，冷却至室温脱模。

### 6.3 DSC 方法研究固化反应动力学理论

用 DTA、DSC 曲线研究固化动力学过程，求取动力学参数是基于以下的假设<sup>[135]</sup>：在反应过程中，任何时刻释放或吸收的热量值，即 DSC 曲线与基线的峰面积正比于该时刻的反应转化率，如式(6-1)所示：

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_o} \quad (6-1)$$

其中  $\alpha$  为反应转化率， $\Delta H_t$  为从固化反应 0 时刻开始到  $t$  时刻的反应放热焓， $\Delta H_o$  为固化反应完全时反应放热焓。因此反应速率可以由 Eq. 6-2 建立起与 DSC 曲线峰面积的关系：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_o} \frac{dH_t}{dt} \quad (6-2)$$

环氧树脂的固化过程是在熔融相或是液固相内进行，其反应的动力学方程可以由式(6-3)来描述：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (6-3)$$

其中， $t$  为反应时间， $\alpha$  为转化率， $T$  为反应绝对温度， $k(T)$  是 Arrhenius 速率常数， $A$  为指前因子， $E_a$  为活化能， $R$  是理想气体常数，而  $f(\alpha)$  是根据特定反应机理而给出的反应模型。

在等温固化反应动力学研究中，可能在某一温度下反应足够长时间后，其放热曲线已经平直，即不能观察到放热了。若此时反应放热焓为  $\Delta H_T$ ，但此时的反应转化率并不能认为是 100%，因为在较低温度固化，往往环氧树脂与固化剂交联不够充分，因为在一定温度下，固化反应进行到一定程度，交联网络的形成阻碍了反应链段的扩散，所以往往在等温固化反应结束后，迅速冷却至室温，再次非等温扫描一次，仍能观察到又一次的放热  $\Delta H_R$ 。一般等温固化反应温度越高，其剩余反应焓越少，等温固化反应转化率  $\alpha$  可以由式(6-4) 与 DSC 曲线关联起来：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T + H_R} \frac{dH_t}{dt} \quad (6-4)$$

同时, 在等温固化中,  $k(T)$  为一常数。

在非等温固化中, 反应温度  $T$  与固化反应时间  $t$  存在如下关系:

$$q = \frac{dT(t)}{dt} \quad (6-5)$$

其中  $q$  为 DSC 线性升温速率, 则式(6-3)动力学方程也转化为关于反应温度的表达式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6-6)$$

所以, 不论是对于等温反应动力学, 或是非等温线性升温的固化反应动力学, 如果假定了反应模型  $f(\alpha)$ , 就能求得各个动力学参数。

### 6.3.1 Kissinger 模型

Kissinger 在 1957 年基于差热分析 DTA 曲线提出的动力学方法, 该模型同样也适用于 DSC 曲线, 是一种方便而常用的估算动力学参数的方法, 在 DSC 曲线中, 只需要关注不同升温速率下不同的放热峰值温度, 就能求解动力学参数。表达式如式(6-7)所示:

$$\frac{d[\ln(q/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (6-7)$$

其中  $T_p$  为放热峰值温度, 根据 Kissinger 模型, 对于一组非等温 DSC 固化放热曲线, 由  $\ln(q/T_p^2)$  与  $1/T_p$  线性拟合求得斜率, 即能得到反应的活化能数据, 求解容易, 所以应用非常广泛。

### 6.3.2 等转化率方法

等转化率方法研究非等温固化反应动力学, 基于如下的假设, 在一定的转化率下或是在转化率变化很小的区间内, 反应机理函数  $f(\alpha)$  为常数, 则反应速率只是温度相关的函数<sup>[25]</sup>。

Firedman<sup>[136]</sup>基于以上假设提出了差分等转化率法, 通过多次不同的升温速



率实验来消除模型拟合过程产生的误差。将式(6-3)两边取对数可得如下表达式：

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = C - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (6-8)$$

其中，下标  $\alpha$  表示在某一特定的转化率下， $C$  是常数，替代了  $\ln A$  和  $\ln f(\alpha)$  的表达。

这样，对于某一特定的转化率下，结合式(6-8)和式(6-2)，根据非等温的 DSC 曲线仅仅做等转化率假设，可以把有效活化能  $E_\alpha$  和转化率  $\alpha$  的关系用数值表达出来。

环氧树脂固化反应是一个非常复杂的过程，随着交联过程的进行，分子链不断的变长，而由于交联网络的形成，分子扩散受到影响，其反应的活性也不断发生着变化，很多反应过程的变化都伴随活化能的变化。所以利用等转化率法得到的活化能随转化率的变化来反过来分析固化反应过程中可能存在的反应机理以及传质和扩散情况。由于 Friedman 提出的差分法直接使用瞬时反应速率值，对 DSC 数据噪声敏感，容易造成数值不稳定，所以在此基础上提出的积分形式使用更为方便。

通过对式(6-3)两边对时间  $t$  进行积分，可以得到固化反应动力学表达式的积分形式：

$$g(\alpha) \triangleq \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = A \int_0^{t_\alpha} \exp\left(\frac{-E}{RT(t)}\right) dt \triangleq AI[E, T(t_\alpha)] \quad (6-9)$$

$$I[E, T(t_\alpha)] = \int_0^{t_\alpha} \exp\left(\frac{-E}{RT(t)}\right) dt \quad (6-10)$$

其中， $g(\alpha)$  是反应模型的积分形式， $I[E, T(t_\alpha)]$  是 Arrhenius 公式关于时间的积分形式。如果结合反应机理模型，积分形式就可以求解动力学参数或是作许多实用的预测和估计。

积分等转化率方法有效地消除了实验波动和噪声带来的误差，但是它又引入了原来差分等转化率方法所没有的系统误差。

Vyazovkin<sup>[133, 134]</sup>提出了一种改进的积分转化率方法 (AICM)，大幅的减小了系统误差，并成功的用于液晶环氧树脂的固化动力学参数估算中。该方法假定反应机理  $g(\alpha)$  与升温程序  $q$  无关，那么对于任意某个给定的转化率以及对于所有

不同升温速率实验，式(6-10)中的  $I$  积分值是相等的。则有

$$g(\alpha) = A_\alpha I[E_\alpha, T_1(t_\alpha)] = A_\alpha I[E_\alpha, T_2(t_\alpha)] = \dots = A_\alpha I[E_\alpha, T_n(t_\alpha)] \quad (6-11)$$

其中  $T_i(t)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) 为实验数据中的真实温度变量。另外由于 Eq.6-10 中的  $I$  积分是从 0 到  $t_\alpha$  区间计算的，导致最后计算出来的  $E_\alpha$  是 0 到  $\alpha$  之间的“平均值”，用微分  $\Delta\alpha$  替代区间  $[0, t_\alpha]$ ，定义  $J$  积分

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)}\right) dt \quad (6-12)$$

为避免引入真实温度偏差积分可能带来的系统误差，通过消除指前因子  $A_\alpha$ ，将 Eq. 6-11 等价为一个求函数  $\Phi(E_\alpha)$  最小值的条件：

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (6-13)$$

其中， $\alpha$  从  $2\Delta\alpha$  变化到  $1-\Delta\alpha$ ，步长为  $\Delta\alpha=(m+1)^{-1}$ ， $m$  为分析所取  $\alpha$  实验点数。这样通过对  $\Delta\alpha$  范围内用梯形法则进行  $J$  积分，Vyazovkin 用 Brent 反向二次内插值法来搜索最小值。通过软件 Matlab 自带工具箱可以十分容易的搜索  $\Phi(E_\alpha)$  最小值并求得活化能随转化率变化情况。

### 6.3.3 等温固化动力学模型

对于环氧树脂等温固化反应动力学研究，通常利用两种反应机理模型， $n$  阶模型和自催化模型<sup>[137,138]</sup>。

$n$  阶模型可以由下式表达：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \quad (6-14)$$

其中  $n$  为反应级数，各时间点下转化率  $\alpha$  可以由式(6-4)同 DSC 数据关联得到。

自催化模型可以由下式表达：

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (6-15)$$

同式(6-14)类似， $m, n$  为反应级数， $k_1, k_2$  为反应速率常数，可以通过 Arrhenius 方程同活化能进行关联：

$$k_i = A_i \exp(-E_i / RT) \quad (6-16)$$

通过不同温度  $T$  下的  $k_f$  值可以得到反应活化能  $E_f$ 。

对于  $n$  阶模型，其最大反应速率出现在反应初始阶段，即  $t = 0$  时刻，而对于自催化模型，则是在随着固化反应过程的进行，达到一个最大值。

在实际应用中，将实验所得等温 DSC 热流变化数据由式(6-4)转化为反应速率同时间或是同转化率的曲线。通过同式(6-14)或者式(6-15)模型进行非线性拟合，但是到了固化反应的后期，由于交联网络的形成，带有反应基团的分子链扩散变的十分困难，这个时候反应受扩散控制，而往往这个时候采用以上两种模型对于最后阶段转化率随时间的变化实验数据拟合出现偏差，需要引入扩散因子  $f(\alpha)$  进行校正：

$$f(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (6-17)$$

其中  $k_e$  为总的有效速率常数，而  $k_c$  为化学反应动力学速率常数， $C$  为扩散因子与温度相关的特征常数， $\alpha_c$  是与固化温度相关的临界温度参数。将扩散因子引入到前面的等温固化动力学模型中，可以更好的拟合实验数据，以求得动力学参数。

在本实验中，DSC 实验数据拟合及参数求解采用 Matlab toolbox 所带工具，利用遗传算法多次进化迭代拟合求得动力学参数。

## 6.4 结果与讨论

### 6.4.1 非等温固化动力学

#### 6.4.1.1 Kissinger 模型

NDEP/BHPPO 固化体系在不同升温速率下 DSC 放热曲线如图 6-1 所示，所有的曲线为典型的环氧树脂固化反应放热曲线特征，有一个明显的放热峰，随着升温速率的增大，固化放热峰向高温方向移动，这是因为在升温速率比较低时，热平衡有足够的时间从 DSC 承载样品的铝盘扩散到样品的内部，而当升温速率逐渐提高后，扩散平衡会滞后于升温速率，所以在其他条件相同的情况下，固化放热峰的位置会发生偏移<sup>[139]</sup>。

表 6-1 为图 6-1 中数据整理及通过 Kissinger 模型线性拟合所得固化反应的活化能，从表中可见，NDEP/BHPPO 固化体系的活化能  $E_a$  低于 NDEP/DDS 固化

体系的活化能 90.9kJ/mol，也说明 NDEP 对羟基表现出更大的反应活性。但是 NDEP/BHPPO 固化体系活化能 83.58 kJ/mol 仍高于常用的双酚 A 型环氧树脂的固化体系活化能，故制备其固化物时仍然需要采用高温固化的方法。

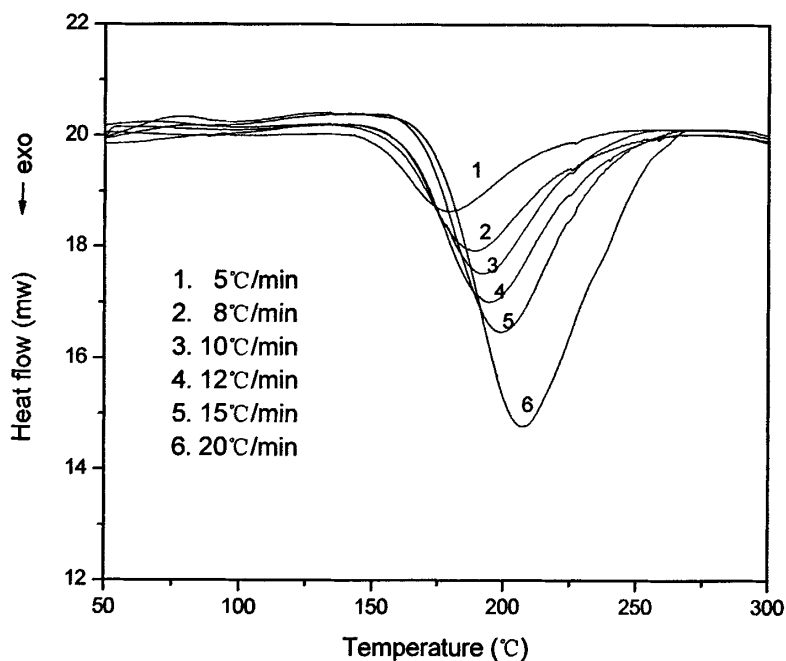


图 6-1 NDEP/BHPPO 固化体系非等温 DSC 放热曲线

表6-1 Kissinger模型NDEP/BHPPO固化体系动力学参数

Heating Rate (°C/min)	$T_g$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)
5	153.605	179.600	85.348	83.58
8	160.960	189.15	84.925	
10	161.524	191.866	78.659	
12	163.021	194.162	74.870	
15	168.670	199.208	69.962	
20	177.013	208.000	67.844	

## 6.4.1.2 改进等转化率法 (AICM)

通过 6.3 关于等转化率的介绍可以得知, 在固化过程中, 反应的活化能并不是一成不变的, 随着固化程度的进行, 固化体系内部也不断发生着化学上和物理上的变化, 其有效活化能也是随着转化率的增加而不断变化的。图 6-2 是用 ACIM 方法得到的 NDEP/BHPPO 体系在多组不同升温速率下动态固化过程的有效活化能同转化率的变化关系。

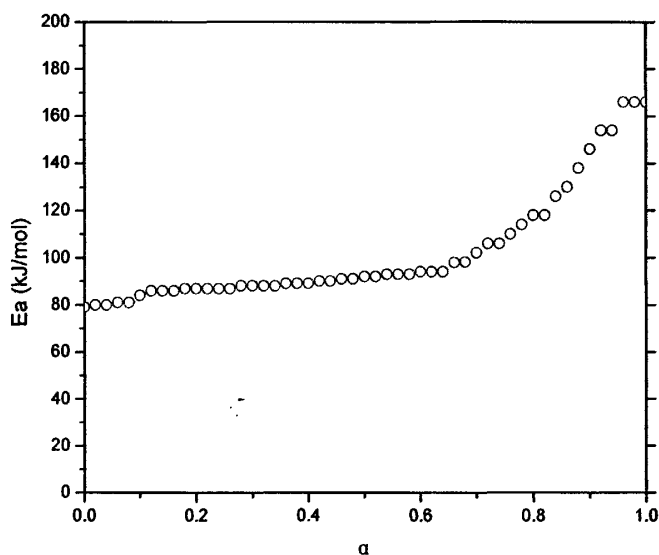


图 6-2 NDEP/BHPPO 体系有效活化能变化情况

从图中可以发现, 在固化反应进行的初始阶段, 即转化率在 0.1 之前, 有效活化能从 79 kJ/mol 略为增加到 84 kJ/mol 然后保持基本恒定, 在不少其他体系中, 固化初始阶段活化能会有一个明显的下降, 这是由于固化体系黏度的变化引起的, 当固化体系中有组分发生了熔融导致体系黏度降低使反应变得更为容易<sup>[140]</sup>。但是在 NDEP/BHPPO 体系中并没有发现这样的现象, 由此可以推断固化体系在反应初期并没有发生明显的黏度变化。

在固化反应的中期阶段, 即转化率在 0.1 到 0.7 之间时, NDEP/BHPPO 体系的有效活化能缓慢的增加到 94 kJ/mol, 增加幅度并不大。在这一反应阶段, 一方面温度不断提高, 使得固化体系的分子链段运动更为活跃, 而另一方面, 随着线性升温温度的升高, 转化率也不断提高, 分子链变长甚至是形成了三维网状结构

限制了含有反应基团分子链的运动，这两方面的影响处于竞争关系，在 NDEP/BHPPO 体系中两种影响相互抵消部分，使有效活化能变化不大。

在固化反应的最后阶段，即转化率超过 0.7 之后，可以观察到有效活化能有一个明显的上升。因为在转化率较高的情况下，多官能度的 NDEP 树脂与 BHPPO 形成了高交联的网络结构，与其中的刚性基团共同作用，使固化体系中分子运动被限制，传质受阻严重，导致活化能上升。此外，双酚 A 型环氧树脂固化体系的活化能与转化率关系也有报道<sup>[141, 142]</sup>，在固化的最后阶段体系的有效活化能是降低的，这是因为随着固化过程的进行，在最后阶段，随着固化体系的不断交联，其玻璃化转变温度也随之提高。如果玻璃化转变温度上升并超过了某时间点体系温度，固化体系成为“玻璃态”（Vitrification）使有效活化能有上升的趋势<sup>[143]</sup>。当然也有 DSC 加热温度在最后阶段一直高于体系的玻璃化温度的情况，这时有有效活化能有下降的趋势。而在本实验中，玻璃化转变温度在相比双酚 A 型环氧树脂固化体系<sup>[141, 142]</sup>来说，在较早阶段已经超过了体系温度，也证明了刚性萘环以及多官能度结构更容易使环氧固化体系达到更高的玻璃化转变温度。

#### 6.4.2 等温固化动力学

按照式(6-4)建立的 DSC 曲线与转化率随时间的变化曲线的关联，微分后可以得到在不同的温度下反应速率同时间的变化情况，如图 6-3 所示，

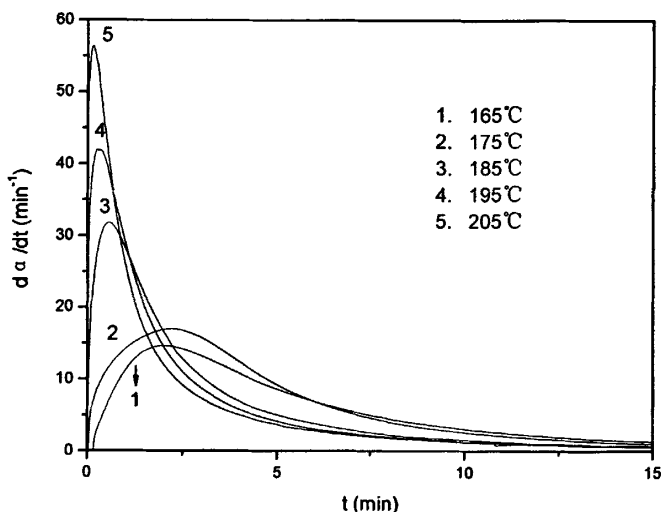


图 6-3 NDEP/BHPPO 等温固化体系反应速率变化情况

可以发现，固化反应速率随着时间的变化达到最大值，所以可以参照自催化模型进行动力学参数求解，而加入扩散因子，其动力学模型可以由下式表达：

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad \text{Eq. 6-18}$$

其中反应级数  $m$ ,  $n$ , 速率常数  $k_1$ ,  $k_2$ , 扩散因子常数  $C$ ,  $\alpha_c$  是需要求解参数，对目标曲线转化率随时间变化进行拟合，其结果如图 6-4 所示：

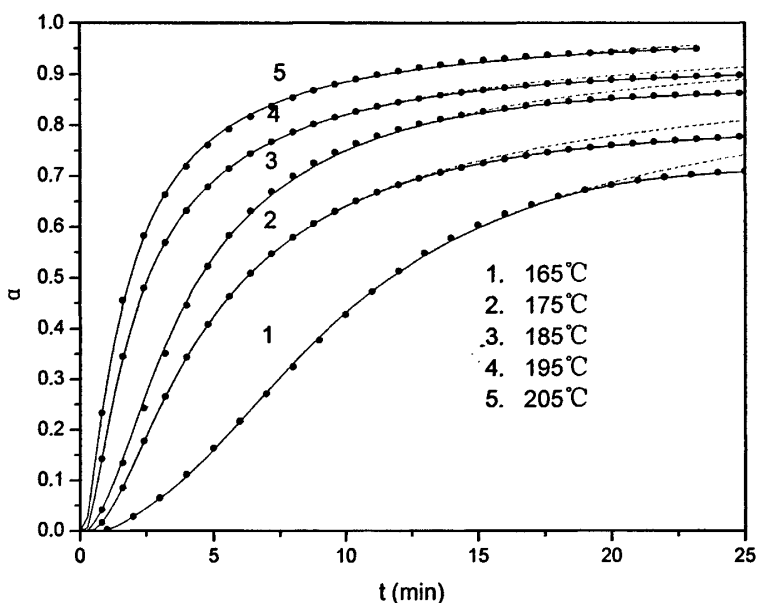


图6-4 不同温度下转化率 $\alpha$ 随时间 $t$ 变化情况：

(●) 实验数据; (----) 式(6-15) Kamal模型; (—) 式(6-17) 引入扩散因子的自催化模型

表 6-2 为等温固化动力学参数，可以发现反应速率常数  $k_1$  和  $k_2$  随着温度的增加均增加，相比之下  $k_1$  比  $k_2$  小一个数量级，所以  $k_2$  会对反应产生更大的影响。而通过线性求解得到活化能  $E_1$  和  $E_2$  的值分别为 80.6 kJ/mol 和 46.4 kJ/mol。但是从图 6-4 可以发现，仅仅通过不带扩散因子的 Kamal 模型在等温反应的初始阶段及中间阶段对实验数据的拟合较好，而到了反应后期，拟合出现了比较明显的偏差，这个时候交联网络的形成导致了带有反应基团链段的扩散困难，转化率随

表6-2 等温固化反应动力学参数

Temperature (°C)	$k_1(\text{s}^{-1}) \times 10^3$	$k_2(\text{s}^{-1}) \times 10^2$	$m$	$n$	$E_1$ (kJ/mol)	$E_2$ (kJ/mol)
165	0.288	0.537	1.10	2.81		
175	0.495	0.782	0.74	2.77		
185	0.835	1.012	0.71	2.30	80.6	46.4
195	1.202	1.266	0.43	2.11		
205	1.863	1.598	0.39	2.02		

时间的变化转变为扩散控制。所以需要加入扩散因子进行修正，拟合结果可以在整个反应阶段良好的拟合实验数据。扩散因子  $f(\alpha)$  的参数  $C$  和  $\alpha_c$  如表 6-3 所示：

表6-3 扩散因子  $f(\alpha)$  的参数

Temperature (°C)	$C$	$\alpha_c$
165	32.6	0.6925
175	37.9	0.7583
185	60.1	0.8466
195	63.5	0.8913
205	79.0	0.9844

扩散因子引入后，模型拟合情况如图 6-4 实线所示，在固化反应动力学控制阶段，这个时候转化率比较小，而此时对应的扩散因子  $f(\alpha)$  的值也接近于 1，随着转化率的提高，扩散因子  $f(\alpha)$  的值不断降低，在高转化率的条件下达到对模型进行修正的作用。

### 6.4.3 固化物性能表征

#### 6.4.3.1 热重分析

对于 NDEP/DDS 固化物，由于其结构中含有刚性的萘环以及环戊二烯环结



构，在前面的研究中被证明具有较高的热分解温度，而是用 BHPPO 为固化剂的

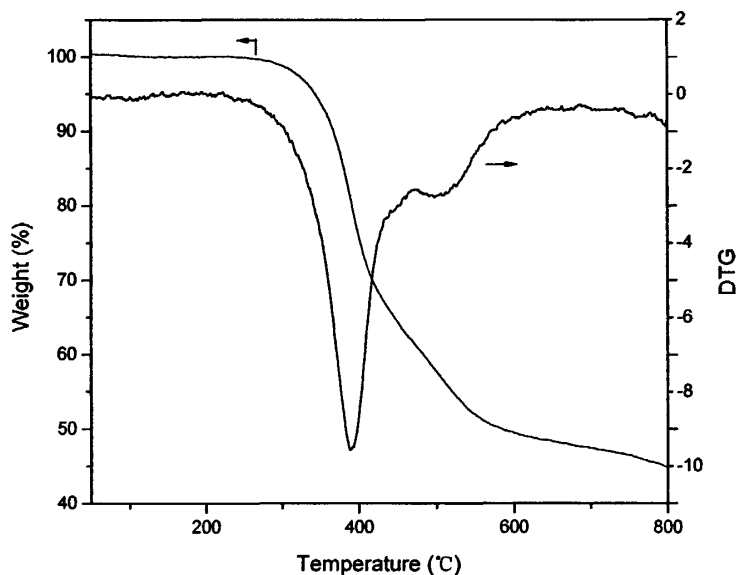


图 6-5 NDEP/BHPPO 固化物在氮气气氛下的 TGA 和 DTG 曲线

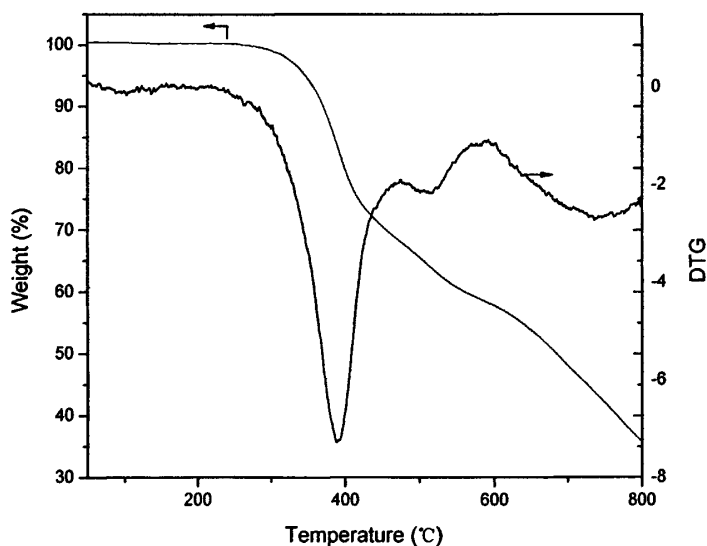


图 6-6 NDEP/BHPPO 固化物在空气气氛下的 TGA 和 DTG 曲线

NDEP/BHPPO 固化体系，含有和 NDEP/DDS 体系同样的刚性结构，且 BHPPO-EP 的 DDS 固化物也表现出比双酚 A 环氧树脂以及含溴阻燃环氧树脂更

好的热稳定性, 所以 NDEP/BHPPO 固化物也应具有良好的热稳定性, 图 6-5 和图 6-6 分别为 NDEP/BHPPO 固化物在氮气气氛和空气气氛下的 TGA 和 DTG 曲线。NDEP/BHPPO 固化物在氮气中 10%失重温度为 367.1℃, 而在空气中 10%失重温度为 370.0℃, 还略为高于在氮气气氛中的失重温度, 可能也是由于含磷组分在氧气作用下形成了氧化层延缓了失重。而同前面介绍的 NDEP/DDS 固化物相比, NDEP/BHPPO 固化物 10%失重温度更低一些, 所以固化剂 BHPPO 比耐热型固化剂 DDS 对固化物耐热型的贡献略低。但是在残碳率方面, NDEP/BHPPO 固化物表现出更高的残碳率, 800℃时在氮气气氛中为 44.8%, 在空气气氛中为 37.1%, 高残碳率对材料的阻燃性能也有一定的帮助, 结合 DTG 曲线观察失重曲线, 不论是在氮气或是空气中, 在 400℃附近失重开始加快, 然后减慢, 在超过 600℃阶段, 空气气氛中的失重再次加快, 这也是含磷环氧树脂固化物的一个失重特性, 覆盖在表面的氧化层阻隔了里层材料与空气的接触, 而到了高温条件下, 如温度超过了 600℃时, 起初形成的氧化层才再次分解, 起到了迟滞热分解的作用, 故其固化物在高温下仍然表现出高的残碳率。

#### 6.4.4.2 动态热机械分析

为确定 NDEP/BHPPO 固化物的玻璃化转变温度, 还是采用动态热机械分析考察其储能模量以及力学损耗随温度的变化, 图 6-7 为 NDEP/BHPPO 固化物的 DMTA 曲线。其中力学损耗角正切的峰值所对应的玻璃化转变温度为 205.1℃, 比前面工作中 NDEP/DDS 固化物低, 但是高于双酚 A 型环氧树脂以及文献中报导的苯环/DCPD 结构环氧树脂固化物, 也证明了将刚性萘环引入到环氧树脂固化物结构中, 可以显著的提高其玻璃化转变温度。对于许多应用场合, 要求环氧树脂固化物在高温使用而不彻底丧失其力学性能, 这个时候必须保证材料的使用温度低于其玻璃化转变温度, 于是对高玻璃化转变温度提出了更高的要求, 例如在电子绝缘材料领域, 部分应用对材料的耐热要求很高, 如电工材料部分耐热等级要求为 H 级, 即可以在 180℃以下使用, 同时对材料的阻燃性能也有一定要求, NDEP/BHPPO 固化物则可以在这两项指标上满足这类场合的应用。

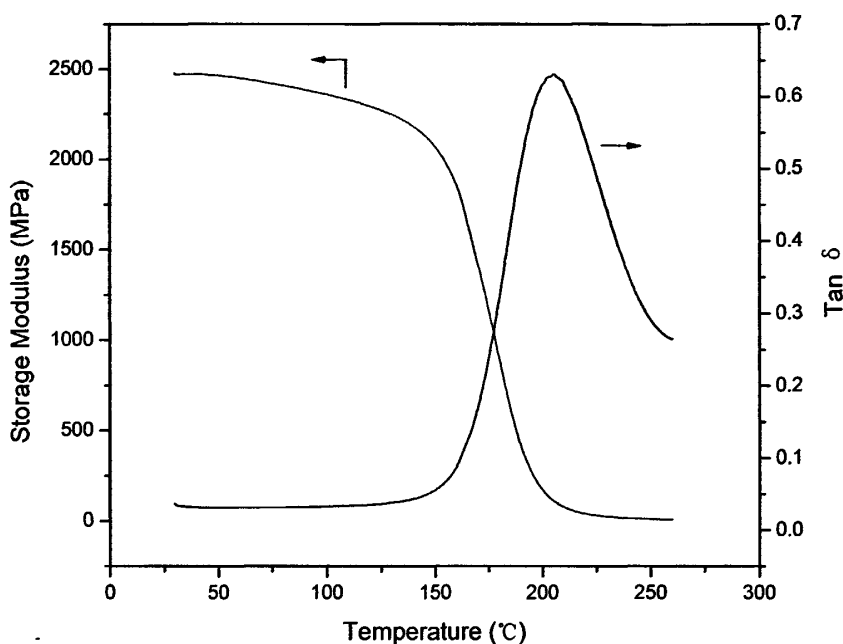


图 6-7 NDEP/BHPPO 固化物的 DMTA 曲线

#### 6.4.4.3 固化物的阻燃性能

为方便量化比较,对于固化物的阻燃性能测试仍然采用极限氧指数描述 NDEP/BHPPO 固化物的 LOI 值为 30.5,虽然比 BHPPO-EP/DDS 固化物的 LOI 值 34 略小,但是高于四溴双酚 A 环氧树脂 DDS 固化物的 27,属于难燃级别。通过分子式计算固化物结构中磷元素的含量可以发现,NDEP/BHPPO 固化物中磷元素含量是低于 BHPPO-EP/DDS 固化物的,磷含量的降低可能是导致极限氧指数值略有下降的一个原因,另一个可能的原因则是 DDS 属于胺类固化剂,其中的氮元素与磷元素产生协同效应也可能对固化物的阻燃性能有一定提升作用。同时在氧指数测定中也发现,NDEP/BHPPO 固化物在燃烧的时候,样条燃烧处迅速形成一层黑色物质覆盖在表面,火焰变小,随着样条在燃烧中慢慢的消耗,其黑色的覆盖层随着火焰位置而下移,部分黑色物质也不断脱落。但只要火焰所到之处,附近立刻形成黑色物质覆盖,且该黑色覆盖物较为蓬松,也起到了隔热的作用,所以火焰也较小,初步推测该黑色覆盖物质为有机磷的氧化物以及生成

的碳化层,在燃烧中起到了隔热隔绝火焰的作用,而在双酚 A 型环氧树脂的氧指数测试中,火焰较大,虽然也有碳化物产生,但最终碳化物也随火焰迅速氧化,并产生较大的黑烟,而不像 NDEP/BHPPO 固化物低烟、低焰的燃烧现象。

#### 6.4.4.4 固化物的吸水率

环氧树脂固化物的吸水会影响到其物理性能特别是绝缘性能,对于 NDEP/BHPPO 固化物可能的应用领域,电子电工用材料是其中一个方面,对其耐水性有较高的要求。耐水性测试方法与 3.3.3.3 相同, NDEP/BHPPO 固化物的吸水率为 0.966%,显然疏水的萘环和二环戊二烯环引入到固化物结构中起到了一定的作用,但对比 NDEP/DDS 固化物的 0.736%, NDEP/BHPPO 固化物的耐水性略差一些。

### 6.5 本章小结

以含磷化合物 BHPPO 作为固化剂同含萘环和二环戊二烯环结构的耐热型环氧树脂 NDEP 固化,研究了其固化动力学和固化物热稳定性、阻燃特性和耐湿性能,并得到如下结论:

- [1] NDEP/BHPPO 固化体系在线性升温条件下 ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), 其固化曲线观察到一个明显的放热峰, 放热峰值温度  $T_p$  随升温速率  $q$  的增大而增大, 在  $179.6^{\circ}\text{C}$  到  $208.0^{\circ}\text{C}$  之间, 通过 Kissinger 模型线性拟合  $\ln(q/T_p^2)$  与  $1/T_p$  可以得到反应的活化能为  $83.58 \text{ kJ/mol}$ 。
- [2] 通过改进的等转化率法 (AICM) 得到 NDEP/BHPPO 固化体系有效活化能随转化率变化的关系, 随着反应的进行, 在反应初始阶段, 活化能略为上升, 并在固化反应中期基本保持不变, 而到了反应末期, 由于交联结构的形成, 导致反应分子扩散困难, 其有效活化能有一个明显的上升过程。
- [3] 通过 Kamal 模型对 NDEP/BHPPO 体系等温固化动力学进行了研究, 单纯使用 Kamal 模型时, 对反应转化率较高的部分拟合困难, 偏差较大, 考虑到固化反应末期扩散作用的影响, 引入扩散因子  $f(\alpha)$  后, 模型对实验数据拟合良好, 并得到各温度下包括反应级数、反应速率常数在内的固化反应动力学

参数, 其对应 Kamal 模型的活化能  $E_1$  和  $E_2$  的值分别为 80.6 kJ/mol 和 46.4 kJ/mol。

- [4] NDEP 和 BHPPO 经过高温固化后, 得到固化物玻璃化转变温度为 205.1℃, 极限氧指数 LOI 为 30.5, 10%失重温度在氮气气氛中为 367.1℃, 在空气气氛中为 370.0℃, 800℃残碳率分别为 44.8%和 37.1%, 吸水率为 0.966%, NDEP/BHPPO 固化物具有良好的耐热性、阻燃性和耐湿性。

## 第 7 章 萘环/酰亚胺结构环氧树脂的合成及性能研究

本章介绍了一种含有萘环和酰亚胺结构的新型环氧树脂的合成,其结构通过 MS、NMR、FTIR 和元素分析得以确证。选用 DDS 为固化剂,对其固化行为进行了研究,同时对其固化物的耐热性能也进行了测定。

### 7.1 引言

在第 2 章介绍的关于耐热型环氧树脂的研究中,人们把更多的关注放在引入刚性基团到环氧骨架中,尤其是萘环的引入已经被证明是一种非常有效的提高环氧树脂固化物耐热性的一种方法。然而,在众多的高聚物材料中,聚酰亚胺树脂具有优异的机械、介电、耐辐射、耐腐蚀、耐烧蚀、耐低温耐高温性能,是有机高分子材料中综合性能最好的材料之一,也是当前可工业化的耐温级别最高的有机树脂材料<sup>[144-147]</sup>。为增加环氧树脂的耐热性,也有报道将高玻璃化转变温度的聚酰亚胺作为改性剂加入到环氧树脂体系中来提高其耐热性<sup>[148]</sup>,但与环氧树脂的共混必须面临的问题是热塑性聚合物如何与环氧树脂体系良好的相容而不出现相分离。于是人们尝试将带有反应基团的热固性聚酰亚胺作为固化剂,或是直接合成带有酰亚胺基团的固化剂同环氧树脂固化来提高树脂固化物的耐热性<sup>[149-152]</sup>。然而以酰亚胺基团为骨架结构,合成含刚性基团的耐热型环氧树脂却未见报道。于是在成功合成含萘环和二环戊二烯环结构的环氧树脂 NDEP 的基础上,设计合成另一种新型含有刚性萘环和酰亚胺结构的环氧树脂。

本章介绍的工作是以 5-氨基-1-萘酚和均苯四甲酸酐为原料,合成了含有萘环和酰亚胺结构的双羟基化合物 N,N'-双(5-羟基-1-萘基)均苯四甲二酰亚胺(BHPD),然后与环氧氯丙烷反应制备含有萘环和酰亚胺结构的环氧树脂 BHPD-EP。作为耐热型环氧树脂,还是选用耐热型固化剂 DDS 对其进行固化研究,对于这一新型结构类型的环氧树脂,用多种模型方法对 BHPD-EP/DDS 体系固化动力学进行了研究,估算了其动力学参数。并通过动态热机械分析和热重分析对其固化物的耐热性能进行了研究,并同商品化耐热环氧树脂 Tactix 556 以及前面合成的 NDEP 进行比较和评价。

### 7.2 实验部分

### 7.2.1 原料及表征方法

5-氨基-1-萘酚: Acros 公司; 均苯四甲酸酐: 国药集团化学试剂有限公司; 环氧氯丙烷: 天津博迪化学试剂有限公司; 对甲基苯磺酸 (p-TSA): 国药集团化学试剂有限公司; 苄基三甲基氯化铵: Acros 公司; 耐热型固化剂 4,4'-二氨基二苯基砒 (DDS): 上海寅生化工有限公司。其他在实验中所用到的溶剂和试剂均为化学纯或更高。

电喷雾离子化质谱 (ESI-MS) 分析所用仪器为 Bruker Esquire-LC-00075 质谱仪; 红外光谱分析在 Nicolet 5700 FT-IR 光谱仪上进行;  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 所用核磁仪器型号为 Bruker Avance DMX 400 NMR; 元素含量在 Thermofingnigan EA-1112 元素分析仪上测定。

固化反应动力学研究在 Perkin-Elmer DSC7 差示扫描量热仪上进行, 氮气气氛, 非等温固化在如下设定程序进行: 温度 40~300°C, 升温速率分别为 5°C/min、10°C/min、15°C/min 和 20°C/min。等温固化选取温度为 180°C、190°C、195°C、200°C、205°C 和 210°C 六个不同的温度。

热重分析 (TGA) 在 Perkin-Elmer Pyris 1 热重分析仪上进行, 升温速率为 10°C/min, 气氛分别为氮气和空气; 动态热机械性能分析在 TA DMA Q800 动态热机械分析仪上进行, 样条尺寸 2 mm×10 mm×30 mm, 程序升温速率 3°C/min, 摆动频率 1Hz。

### 7.2.2 BHPD 的合成

反应在带有磁力搅拌器、恒压滴液漏斗、氮气导入管和回流冷凝管的 500ml 四颈圆底烧瓶中进行, 恒温水浴加热。向反应器中加入 5-氨基-1-萘酚 7.95g, 和 100 ml 丙酮, 升温至 40°C 搅拌使 5-氨基-1-萘酚完全溶解; 将 5.45g 均苯四甲酸酐配成 50ml 的丙酮溶液, 通过恒压滴液漏斗滴加到反应器中, 1h 滴加结束。反应在 40°C 下继续反应 5h。反应结束后, 有亮绿色固体析出, 过滤用少量丙酮洗涤三次, 真空干燥得到亮绿色固体 BHPDAc 9.9g。

将 9.9g BHPDAc 溶解于 45ml DMF 和 15ml 甲苯的混合溶剂中置于带有温度计、磁力搅拌器、氮气导入口和分水器的四口烧瓶中, 恒温油浴加热。加入 0.1g p-TSA 至反应体系中作为催化剂, 在 130°C 下反应 8h, 用分水器收集反应生成的

水。反应结束后,将反应溶液在旋转蒸发器中浓缩除去部分溶剂,然后倒入 150ml 的 0℃ 去离子水中,边加边搅拌,有棕黄色固体析出,继续搅拌 0.5h 后过滤,用去离子水洗涤三次,真空干燥得到棕色固体 BHPD 7.71g。其反应是如图 7-1 所示:

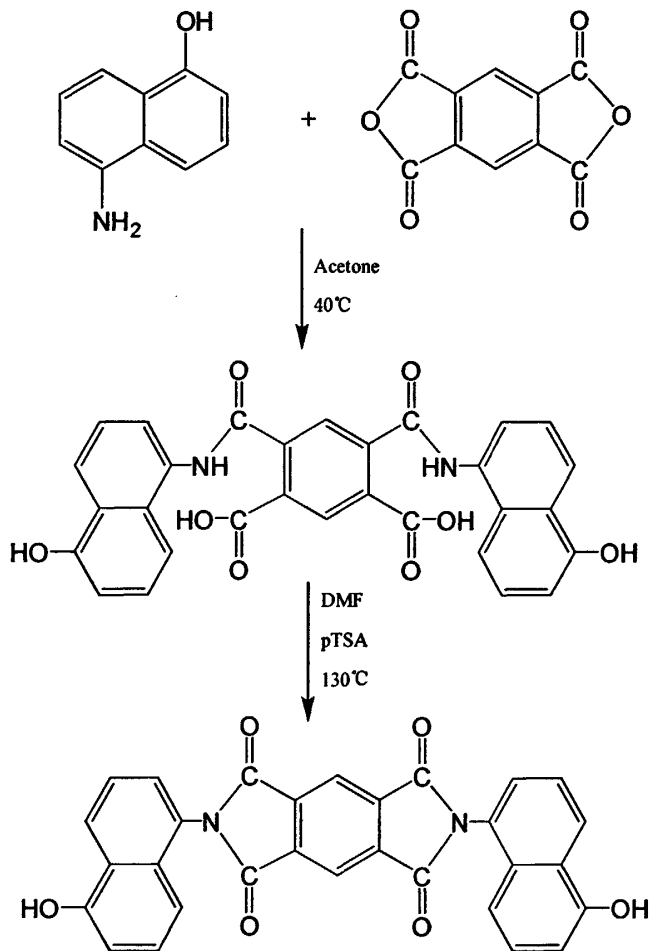
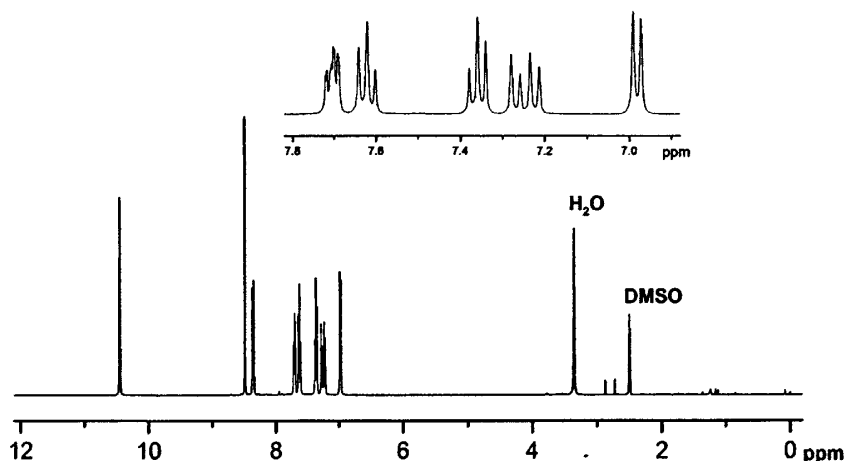


图 7-1 BHPD 合成反应方程式

ESI-MS:  $m/z=499.1$ , IR (KBr):  $3410\text{ cm}^{-1}$  (萘酚羟基);  $1273\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  $1776\text{ cm}^{-1}$ ,  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $727\text{ cm}^{-1}$  (酰亚胺键);  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $1519\text{ cm}^{-1}$ ,  $1581\text{ cm}^{-1}$ ,  $1416\text{ cm}^{-1}$  (萘环苯环 C-C)  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.54 (s, 2H, -OH), 8.49 (s, 2H, 苯环质子), 8.35 (d, 2H), 7.70 (b, 2H), 7.61 (t, 2H), 7.36 (t, 2H), 7.24 (m, 2H), 6.97 (d, 2H) (萘环质子) (图 7-2)。元素分析: Calc. %: C: 72.00, H: 3.22, N: 5.60; Found %: C: 71.98, H: 3.25, N: 5.59。



图 7-2 BHPD 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

### 7.2.3 BHPD-EP 的合成

反应在带有温度计、磁力搅拌器、冷凝器和微量进样泵的 100ml 三口烧瓶中进行。向反应器内加入 7.5g BHPD, 50 ml 环氧氯丙烷及 0.1g 苄基三甲基氯化铵作为相转移催化剂。反应体系温度升高至  $100^\circ\text{C}$ , 将 4g 的 30 wt%NaOH 水溶液通过微量进样泵在 1h 内缓慢加入到反应体系当中, 加料结束后继续保持温度反应 4h。反应结束后, 冷却, 将有机相用去离子水洗涤三次。收集有机相, 在旋转蒸发器上浓缩除去部分溶剂, 倒入 100ml 乙醚中, 边加边搅拌, 并持续 0.5h, 有黄色固体析出。过滤后用乙醚洗涤, 真空干燥后得到黄色固体 BHPD-EP 8.5g, 其反应方程式如图 7-3 所示。

IR (KBr):  $1777\text{ cm}^{-1}$ ,  $1724\text{ cm}^{-1}$ ,  $1373\text{ cm}^{-1}$ ,  $727\text{ cm}^{-1}$ (酰亚胺),  $1631\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$ ,  $1511\text{ cm}^{-1}$ ,  $1374\text{ cm}^{-1}$ ,  $1415\text{ cm}^{-1}$  (萘环和苯环);  $911\text{ cm}^{-1}$ (环氧基团);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 8.51 (s, 2H, 苯环质子), 8.40(d, 2H), 7.78(b, 2H), 7.71 (b, 2H), 7.50-7.39(m, 4H), 7.16-6.98(m, 4H) (萘环质子), 4.16-4.06 (m, 2H), 3.96-3.81(m, 2H),

2.94 (t,2H), 2.87 (m, 2H), 2.50(b, 2H) (缩水甘油醚键饱和质子).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 166.5 (C=O), 154.4, 137.7, 131.6, 128.6-127.8, 126.6-123.6, 118.8, 115.6, 106.5 (苯环和萘环), 69.9, 50.0, 44.1 (环氧基团). 元素分析: Calc. %: C: 70.59, H: 3.95, N: 4.57; Found %: C: 70.44, H: 4.12, N: 4.55.

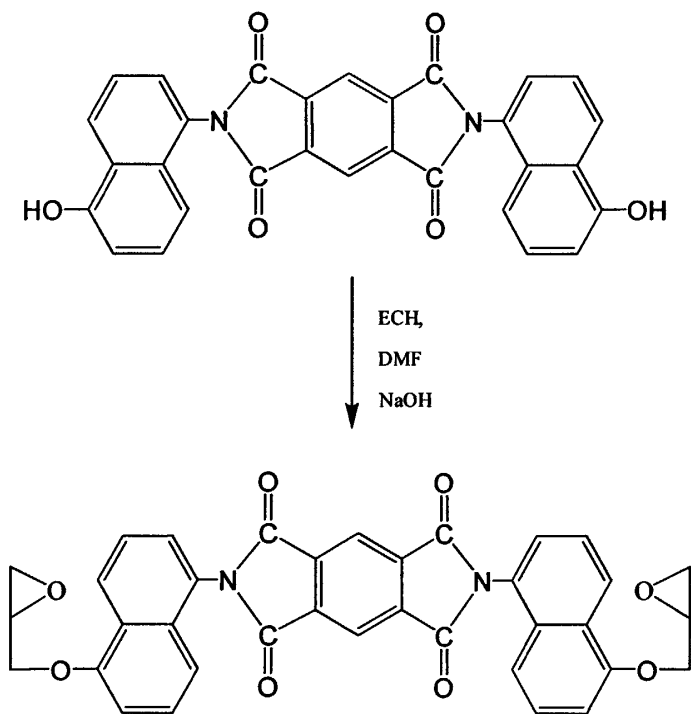


图 7-3 BHPD-EP 的合成反应方程式

#### 7.2.4 固化过程

环氧树脂 BHPD-EP 与固化剂 DDS 按化学计量比 1: 1 混合均匀, 部分溶解于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和丙酮的混合溶剂中, 待溶液澄清后, 真空室温下脱去溶剂, 所得混合粉末置于冰箱中作为 DSC 待测样品。另一部分研磨均匀, 置于模具中, 在烘箱里按 120℃ 1h、180℃ 1h、240℃ 1h 固化, 自然冷却至室温, 防止样品开裂。

### 7.3 结果与讨论

#### 7.3.1 合成与表征

N,N'-双(5-羟基-1-萘基) 均苯四甲二酰亚胺 (BHPD) 由 5-氨基-1-萘酚和均苯四甲酸酐反应合成, ESI-MS 结果显示, BHPD 只有在 499.1 处一个离子峰,

说明两分子的 5-氨基-1-萘酚同一分子的均苯四甲酸酐发生了反应得到分子量为 500.1g/mol 的产物 BHPD。图 7-4 (a) 为 BHPD 的红外光谱图, 在  $3410\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为萘环羟基的伸缩振动,  $1776\text{ cm}^{-1}$  和  $1726\text{ cm}^{-1}$  处分别为 C=O 键的非

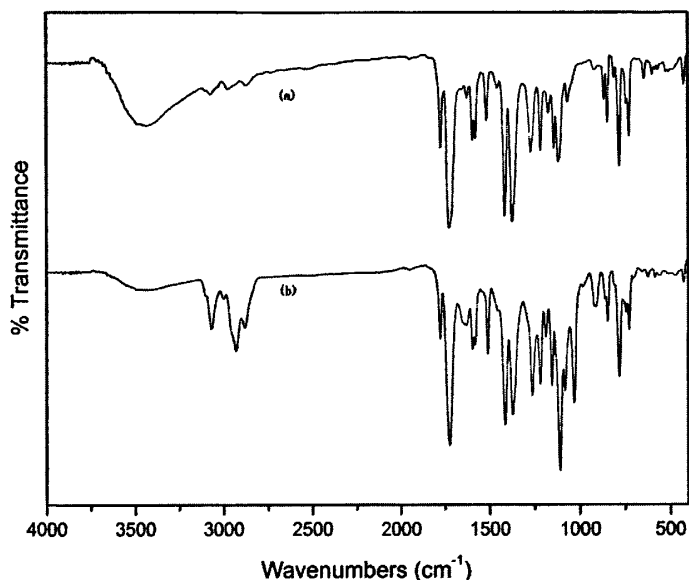


图 7-4 BHPD 和 BHPD-EP 的红外光谱图

对称和对称伸缩振动。 $1375\text{ cm}^{-1}$  处为 C-N 键吸收峰, 可以用以判断酰亚胺键的存在。而核磁共振氢谱中, 化学位移在 11-13 ppm 处没有出峰, 这段化学位移一般是羧基的氢, 也证明了氮原子以三个单键同三个碳原子连接从而使两个萘环和一个苯环相连。

BHPD-EP 由 BHPD 与环氧氯丙烷和 NaOH 反应而来, 苕基三甲基氯化铵作为相转移催化剂加入促进反应的进行。图 7-4 (b) 为 BHPD-EP 的红外光谱图, 原本在  $3410\text{ cm}^{-1}$  附近的羟基吸收峰因为羟基同环氧氯丙烷的反应已经基本消失, 而  $911\text{ cm}^{-1}$  处对应的环氧基团则出现。图 7-5 为 BHPD-EP 的核磁共振碳谱图, 化学位移在 69.9, 50.0, 44.1 处为环氧基团的碳, 154.4 则为连接缩水甘油醚基的碳, 其他化学位移所对应的碳在图中一一标注。从 BHPD-EP 环氧当量的测定情况来看, 测得环氧当量  $311.0\text{ g/eq}$ , 和从分子结构计算出的环氧当量  $306.3\text{ g/eq}$  已经相当接近。

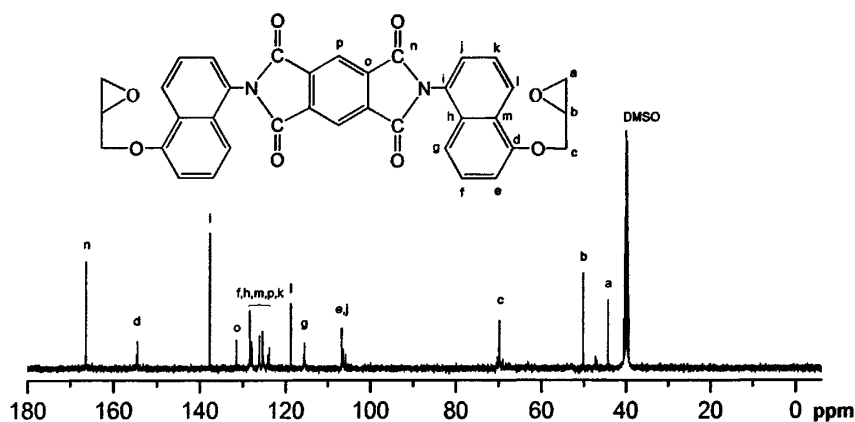


图 7-5 BHPD-EP 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

### 7.3.2 固化反应动力学

BHPD-EP/DDS 体系的固化反应动力学研究方法同 6.3

#### 7.3.2.1 Kissinger 模型

BHPD-EP/DDS 体系在升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的 DSC 放热曲线如图 7-6 所示，

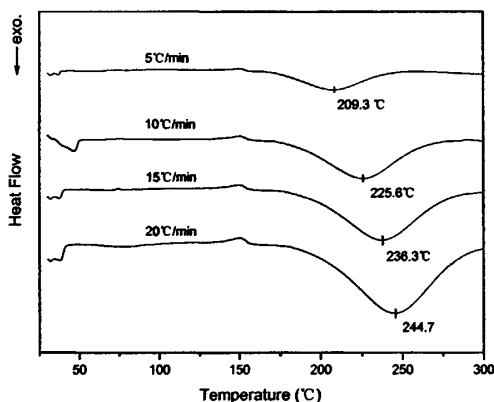


图 7-6 BHPD-EP/DDS 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线

其动力学参数如表 7-1 所示，并同前面章节介绍的 Tactix 556 和 NDEP 作了比较。从表中可以发现，BHPD-EP 固化反应起始温度  $T_o$  相对较高，而固化反应终止温度  $T_f$  又处在相对低的温度，即 BHPD-EP/DDS 体系固化放热温度范围更窄。而由 Kissinger 模型计算得到的活化能为 73.3 kJ/mol，比 NDEP 和 Tactix 556 都小，甚至比某些双酚 A 型环氧树脂/胺类固化剂反应活化能还要低<sup>[153-155]</sup>。说明 BHPD-EP 对胺类固化剂有较高的反应活性。

表 7-1 动态固化动力学参数

Curing System <sup>a</sup>	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)
BHPD-EP	182.9	225.6	279.3	111.58	73.3
NDEP	176.5	230.7	285.8	73.24	90.9
Tactix 556	151.7	222.9	277.6	106.01	82.1

<sup>a</sup> at a heating rate of 10°C/min

### 7.3.2.2 改进等转化率法

由 AICM 得到的活化能变化可以推测可能的固化反应历程。由不同升温速率 BHPD-EP/DDS 体系非等温 DSC 数据，在应用同 6.3 中同样的处理方法后，可以得到 BHPD-EP/DDS 体系在固化反应过程中有效活化能同转化率的变化情况如图 7-7 所示：

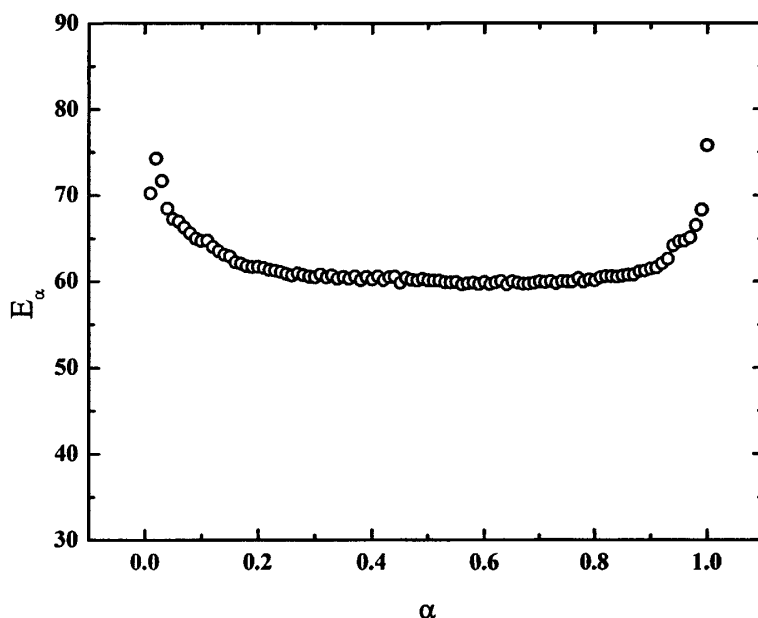


图 7-7 BHPD-EP/DDS 体系有效活化能随转化率变化

从图 7-7 中可以发现, 反应活化能随转化率变化情况可以分为三个阶段, 在反应的初始阶段, 即在转化率在 0-0.2 区间内, 反应活化能从 74.3 kJ/mol 有一个下降过程, 这与固化反应体系黏度变化有关, BHPD-EP/DDS 体系在动态固化时, 起始放热温度较早, 固化体系发生了熔融和交联固化两个竞争关系的过程, 起初熔融导致的黏度变小使有效活化能变小, 并占主导地位, 而随着交联的不断发生, 分子扩散变得相对困难, 有效活化能下降速率变小, 在下降到 60.9 kJ/mol 左右时开始保持不变。在固化反应的中期阶段, 即转化率在 0.2-0.85 范围内, 有效活化能在 59.7 kJ/mol 到 60.9 kJ/mol 范围基本保持恒定, 说明 BHPD-EP/DDS 体系在固化反应中期阶段, 体系随温度升高使扩散变的容易同交联程度的不断提高导致的传质困难, 两种竞争关系作用基本上相互抵消。而到了固化反应的末期, 即转化率在 0.85-1 阶段, 体系有效活化能迅速升高到 75.9 kJ/mol, 这种现在和第 6 章所研究的 NDEP/BHPPO 体系类似, 固化体系中分子运动严重被限制, 传质受阻严重, 同时也与固化体系“玻璃态”效果有关<sup>[143]</sup>, 这种固化后期有效活化能上升的情况, 也是固化物具有较高玻璃化转变温度的一个可能的体现。

### 7.3.2.3 Kamal 模型

同样，按照 6.3 所介绍的 Kamal 模型，可以参照自催化模型进行动力学参数求解，而加入扩散因子，其动力学模型可以由下式表达：

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (7-1)$$

其中反应级数  $m$ ,  $n$ , 速率常数  $k_1$ ,  $k_2$ , 扩散因子常数  $C$ ,  $\alpha_c$  是需要求解参数，对目标曲线转化率随时间变化进行拟合，在不带有扩散项和带有扩散项的转化率随时间变化情况的计算结果如图 7-8 和图 7-9 所示，在反应的高转化率阶段，带有扩散项的 Kamal 模型能够更好的拟合实验数据。究其原因，也是因为在反应后期，交联网络的形成导致了带有反应基团链段的扩散困难，反应受到扩散作用的影响大大超过了活性基团反应本身，这个时候引入扩散项后，可以针对不同转化率条件下的计算结果进行修正，从而能够在整个固化反应阶段较好地拟合实验数据。

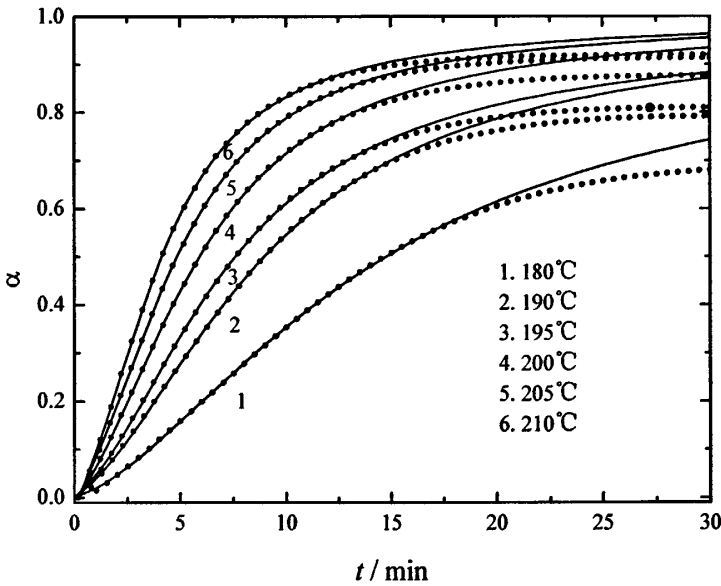


图 7-8 等温固化反应转化率变化, (●)为 Kamal 模型计算值, (—)为实验数据

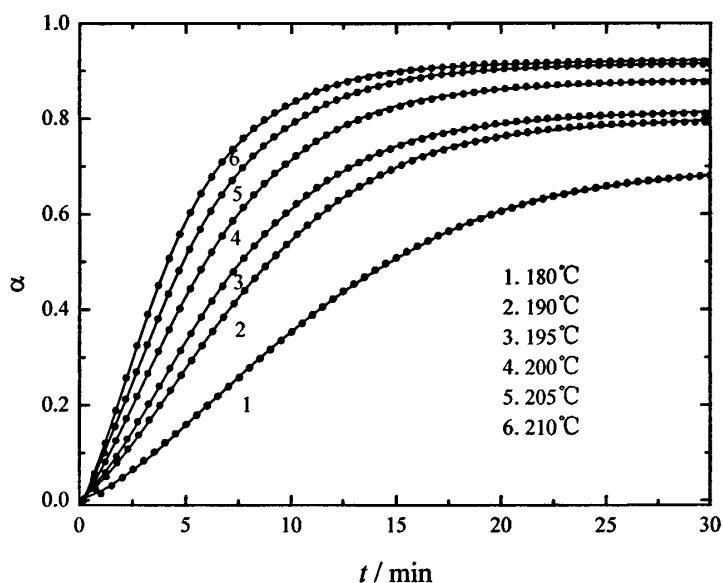


图 7-9 等温固化反应转化率变化, (•)为带扩散项 Kamal 模型计算值, (—)为实验数据

表7-2列出了带有扩散项的Kamal模型所估算的等温固化反应动力学参数:

表7-2 等温固化反应动力学参数

Temperature (°C)	$k_1(\text{s}^{-1}) \times 10^3$	$k_2(\text{s}^{-1}) \times 10^2$	$m$	$n$	$C$	$\alpha_c$	$E_1$ (kJ/mol)	$E_2$ (kJ/mol)
180	0.202	0.207	0.569	1.874	30.4	0.6499	61.99	45.89
190	0.527	0.390	0.795	1.841	44.7	0.7557		
195	0.642	0.565	0.885	2.030	50.0	0.7774		
200	1.253	0.676	1.106	1.847	57.3	0.8483		
205	1.642	0.950	1.284	1.849	87.6	0.8936		
210	1.977	1.169	1.306	1.870	100.1	0.9007		

从表中可以发现, 固化反应速率常数随着温度的升高而升高, 反应级数  $m$  随着温度增加而增加, 而反应级数  $n$  则基本保持不变, 通过 Arrhenius 方程和



$k_1$  和  $k_2$  的计算结果,通过线性拟合可以得到反应活化能  $E_1$  和  $E_2$  的值分别为 61.99 kJ/mol 和 45.89 kJ/mol。

### 7.3.3 固化物耐热性能

#### 7.3.3.1 动态热机械分析

对于耐热型环氧树脂,其固化物的玻璃化转变温度是体现耐热性的一重要指标,动态热机械分析(DMTA)对高聚物的动态力学性能测量是在程序设定的温度下,测量材料在振动负荷下的动态模量、力学损耗与温度的关系。在聚合物试样上施加一个以正弦波形式变化的激励,测量其响应,即反映高聚物粘弹性的储能模量及力学损耗的变化情况,图 7-10 为 BHPD-EP/DDS 固化物的 DMTA 曲线,由力学损耗角正切峰值温度确定其玻璃化转变温度为 228.1℃。也证明了刚性基团萘环以及耐热的酰亚胺结构的引入,能够提升环氧树脂的玻璃化转变温度。

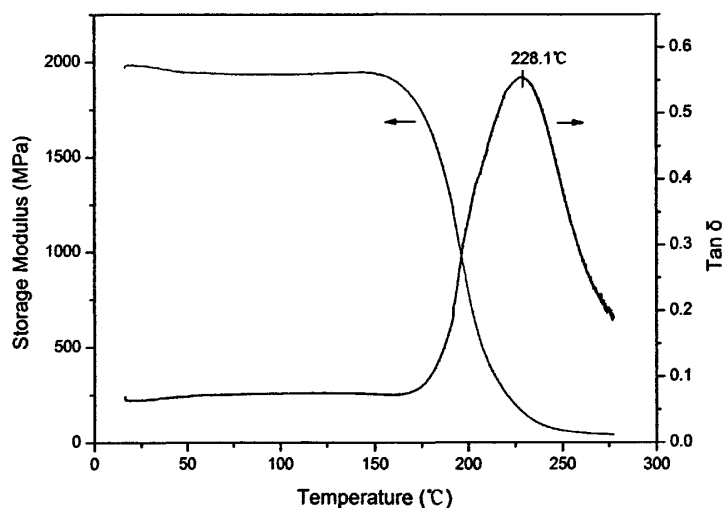


图 7-10 BHPD-EP/DDS 固化物 DMTA 曲线

#### 7.3.3.2 热重分析

图 7-11 和图 7-12 分别为 BHPD-EP/DDS 固化物在氮气和空气气氛下的热失重曲线及其微分曲线 DTG, 结果显示, 5%失重分解温度在氮气气氛中为 405.9℃, 在空气中为 397.2℃, 而 10%失重分解温度在氮气气氛中为 425.5℃, 在空气中为 416.5℃。同前面研究的 NDEP/DDS 固化物相比, BHPD-EP/DDS 固化物具有更好的热稳定性。

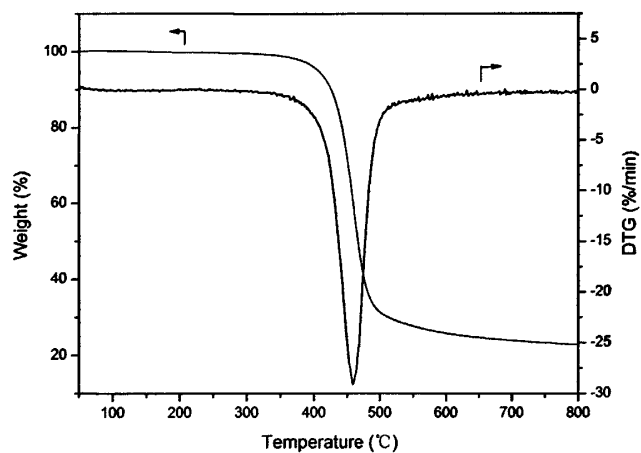


图 7-11 BHPD-EP/DDS 固化物在氮气中的 TGA 和 DTG 曲线

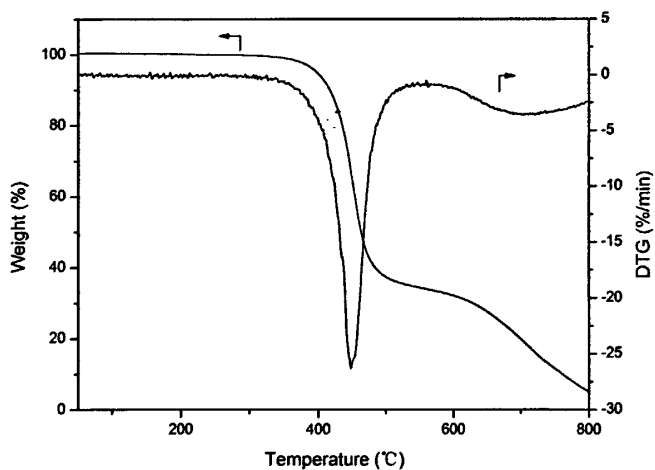


图 7-12 BHPD-EP/DDS 固化物在空气中的 TGA 和 DTG 曲线

表 7-3 为 BHPD-EP/DDS、NDEP/DDS 和 Tactix 556/DDS 三种固化物的热稳定性的比较：

表 7-3 BHPD-EP、NDEP 和 Tactix 556 的 DDS 固化物耐热性比较

Epoxy resin	Nitrogen atmosphere			Air atmosphere			$T_g$ (°C)
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Char yield (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Char yield (%)	
BHPD-EP	405.9	425.5	22.81	397.2	416.5	5.95	228.1
NDEP	375.6	392.9	29.09	361.8	373.0	15.90	236.2
Tactix 556	371.7	386.5	24.21	363.0	375.8	13.26	201.2

从表中数据的对比可以更清楚的发现, 在 5%失重温度和 10%失重温度上, BHPD-EP 都要明显的高于 NDEP 和 Tactix 556, 说明酰亚胺结构的引入, 使固化物的热稳定性得以提高。但是, 在 800℃残碳率方面, BHPD-EP/DDS 固化物在氮气中为 22.81%, 而在空气中仅为 5.95%, 而且在空气气氛中, 温度超过 600℃后失重再次加快, 说明固化物在氮气和空气中存在不同的热降解机理, 氧气的存在高温下促进了固化物的降解

## 7.4 本章小结

以 5-氨基-1-萘酚和均苯四甲酸酐为原料合成了一种新型的含萘环和酰亚胺结构的环氧树脂 BHPD-EP。其结构经过 MS、NMR、FTIR 和元素分析得以确证。从固化反应的情况来看, BHPD-EP 对胺类固化剂表现出较高反应活性, 同时通过几种不同模型, 对固化反应动力学参数进行了估算。BHPD-EP/DDS 固化物具有较高的玻璃化转变温度和良好的热稳定性, 是一种耐热性较高的新型环氧树脂。

## 第 8 章 结论与展望

### 8.1 结论

本论文所介绍的内容为耐热型和阻燃型环氧树脂的合成、表征、固化行为以及固化物的性能,得出如下结论:

- [1] 将萘环和二环戊二烯环引入到主链骨架当中,合成了一种新型的高耐热型环氧树脂 NDEP,通过 MS 和 NMR 表征结果推断,由于 DCPD 在催化剂作用下形成三种不同的碳正离子同 1-萘酚反应,最终 NDEP 可能是一组同分异构体,但都含有完整的萘环和二环戊二烯环结构,只是其连接位点可能不同。当选用 DDS 为固化剂时,通过 Kissinger 模型求得其固化反应活化能为 90.9 kJ/mol。其固化物玻璃化转变温度为 236.2℃,TGA 测试表明固化物在氮气气氛中 10%失重温度为 392.9℃,空气气氛中为 373.0℃。固化物吸水率为 0.736%。这些结果证明了将刚性的萘环以及疏水的二环戊二烯环引入到环氧树脂骨架中可以显著提高环氧树脂的耐热性能, NDEP 是一种耐热、耐湿的高性能环氧树脂。
- [2] 合成了含有萘环和二环戊二烯环结构的酚醛型固化剂 NDN,并同双酚 A 型环氧树脂固化,通过固化物性能测试发现,NDN 较常用的耐热型固化剂 DDS 对固化物耐热性能提升更明显,且具有良好的耐湿性,特别是 E-51/NDN 固化物表现出良好的综合耐热性能。其玻璃化转变温度可以达到 206.6℃,具有良好的耐热性。
- [3] 以苯基二氯氧磷和间苯二酚为原料,合成了一种新型含磷二羟基化合物双(3-羟基-苯氧基)苯基磷氧化物(BHPPO),并由 BHPPO 进一步合成了新型含磷环氧树脂 BHPPO-EP,当选用 DDS 作为固化剂固化后,固化物 5%失重温度在氮气气氛下为 357℃,空气气氛下为 350℃,在氮气气氛下 800℃残碳率为 51.8%,空气气氛下为 52.1%。极限氧指数为 34,且在燃烧时产生烟尘少。
- [4] 以含磷化合物 BHPPO 作为固化剂同含萘环和二环戊二烯环结构的耐热型环氧树脂 NDEP 固化,NDEP/BHPPO 固化体系在线性升温条件下 DSC 曲线观察到一个明显的放热峰,放热峰值温度  $T_p$  随升温速率  $q$  的增大而增大,在 179.6℃到 208.0℃之间,通过 Kissinger 模型线性拟合得到反应活化能为 83.58

kJ/mol。通过改进的等转化率法 (AICM) 得到 NDEP/BHPPO 固化体系有效活化能随转化率变化的关系, 随着反应的进行, 在反应初始阶段, 活化能从 79 kJ/mol 略为上升, 并在固化反应中期基本保持不变, 而到了反应末期, 由于交联结构的形成, 导致反应分子扩散困难, 其有效活化能有一个明显的上升过程。通过 Kamal 模型对 NDEP/BHPPO 体系等温固化动力学进行了研究, 单纯使用 Kamal 模型时, 对反应转化率较高的部分拟合困难, 偏差较大, 考虑到固化反应末期扩散作用的影响, 引入扩散因子  $f(\alpha)$  后, 模型对实验数据拟合良好, 并得到各温度下包括反应级数、反应速率常数在内的固化反应动力学参数, 其对应 Kamal 模型的活化能  $E_1$  和  $E_2$  的值分别为 80.6 kJ/mol 和 46.4 kJ/mol。NDEP/BHPPO 固化物玻璃化转变温度为 205.1℃, 极限氧指数 LOI 为 30.5, 10%失重温度在氮气气氛中为 367.1℃, 在空气气氛中为 370.0℃, 800℃残碳率分别为 44.8%和 37.1%, 吸水率为 0.966%,

- [5] 以 5-氨基-1-萘酚和均苯四甲酸酐为原料合成了一种新型的含萘环和酰亚胺结构的环氧树脂 BHPD-EP, 选用 DDS 为固化剂, 根据线性升温 and 等温 DSC 放热曲线数据, 通过 Kissinger 模型线性拟合得到反应的活化能为 73.3 kJ/mol。AICM 结果显示其固化反应有效活化能随转化率变化呈初期下降, 中期平稳, 末期上升的趋势。带扩散项 Kamal 模型求得等温固化反应活化能  $E_1$  和  $E_2$  的值分别为 61.99 kJ/mol 和 45.89 kJ/mol。BHPD-EP 与 DDS 高温固化后的产物其玻璃化转变温度为 228.1℃, 5%失重分解温度在氮气气氛中为 405.9℃, 在空气气氛中为 397.2℃, 而 10%失重分解温度在氮气气氛中为 425.5℃, 在空气气氛中为 416.5℃, 固化产物具有较高的玻璃化转变温度和优良的热稳定性。

## 8.2 展望

本文介绍了几种新型环氧树脂和固化剂的合成和固化行为研究。但是, 新型结构环氧树脂的合成仅仅是研究和应用的一个开始, 尽管作者尝试用不同的表征方法来测试固化物性能, 包括耐热性能、阻燃性能、力学性能以及耐湿性能等, 但对于这些新合成环氧树脂性能的全面评价, 仍然显得不够。首先, 为体现其耐热性, 一般选用了 DDS 为固化剂, 固化剂选择的种类偏少。其次, 固化反应工

艺的变化对固化物最终性能存在着影响。所以，除了环氧树脂的合成，其应用方面的研究也相当重要。

对于已经合成的具有良好耐热、阻燃效果的环氧树脂，如何贴近实际应用场合，设计优化固化配方和工艺，得到满足应用要求的固化物，也有许多有意义的工作值得研究。此外，通过引入某些纳米粒子，若能在不大量损失耐热性和阻燃性的同时，使环氧树脂固化物的综合性能得以提升，也是值得研究的课题。

## 参考文献

- [1] 陈平,刘胜平. [M] 环氧树脂. 北京: 化学工业出版社.1999.3.
- [2] 黄志雄, 彭永利, 秦岩等 [M] 热固性树脂复合材料及其应用, 北京: 化学工业出版社, 2007, 97.
- [3] 王德中 [M] 环氧树脂生产与应用, 北京: 化学工业出版社, 2001, 4
- [4] 李晓云, 张之圣, 曹俊峰 环氧树脂在电子封装中的应用及发展方向, [J] 电子元件与材料, 2003, 22(2), 36-38.
- [5] Wang C.S., Lee M.C. Synthesis, characterization, and properties of multifunctional naphthalene-containing epoxy resins cured with cyanate ester [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73, 1611-1622.
- [6] 吴良义 耐热、耐湿环氧树脂及其组成物的国外开发趋势, [J] 热固性树脂, 2000, 15(4), 21-40.
- [7] 潘国元 新型耐热环氧树脂的合成、固化反应及结构性能研究, [博士学位论文] 北京化工大学, 2007, 9-12.
- [8] Lin C.H., Chiang J.C., Wang C.S. Low Dielectric Thermoset. I. Synthesis and Properties of Novel 2,6-Dimethyl phenol-dicyclopentadiene Epoxy, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88, 2607-2613.
- [9] Lin C.H., Chiang J.C., Wang C.S. Low Dielectric Thermoset. II. Synthesis and Properties of Novel 2,6-Dimethyl Phenol-Dipentene Epoxy, [J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40, 4084-4097.
- [10] 于萌, 王涛, 张立新等, 苯酚双环戊二烯环氧树脂的合成与固化性能研究, [J], 北京化工大学学报, 2006, 33(3), 89-93
- [11] 王 涛, 于钦萍, 于萌等, 双环戊二烯邻甲酚环氧树脂的合成与表征, [J] 现代化工, 2007, 1, 203-205.
- [12] Wang C.S., Leu T.S., Hsu K.R. Novel bismaleimide with naphthalene side group. 1. From 1-naphthaldehyde and 2,6-dimethylaniline, [J] Polymer, 1998, 39(13), 2921-2927.
- [13] Wang C.S., Lee M.C. Synthesis and Modification of a Naphthalene-Containing Trifunctional Epoxy Resin for Electronic Applications, Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70, 1907-1921

- [14] Wang C.S., Lee M.C. Synthesis, Characterization, and Properties of Multifunctional Naphthalene-Containing Epoxy Resins Cured with Cyanate Ester, [J] Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73, 1611-1622.
- [15] Kaji M., Endo T. Synthesis of a Novel Epoxy Resin Containing Naphthalene Moiety and Properties of Its Cured Polymer with Phenol Novolac, [J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37, 3063-3069.
- [16] Ho T.H. Synthesis of naphthalene containing aralkyl novolac epoxy resins for electronic application, [J] Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 283, 57-61.
- [17] Duann Y.F., Liu T.M., Cheng K.C., Su W.-F. Thermal stability of some naphthalene- and phenyl-based epoxy resins, [J] Polymer Degradation and Stability, 2004, 84, 305-310.
- [18] Xu K., Chen M.C., Zhang K., Hu J.W. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer, [J] Polymer, 2004, 45, 1133-1140.
- [19] Xu K., Chen M.C., Zhang X.J., Zhang K. Structural Effect on Thermal Cure and Property of Naphthalene-Based Epoxies: Preparation and Characterization, [J] Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205, 1559-1568.
- [20] Pan G.Y., Du Z.J., Zhang C., Li C.J., et.al, Synthesis, characterization, and properties of novel novolac epoxy resin containing naphthalene moiety, [J] Polymer, 2007, 48, 3686-3693.
- [21] Lee J.Y., Jang J. Synthesis and Curing of Liquid Crystalline Epoxy Resin Based on Naphthalene Mesogen, [J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37, 419-425.
- [22] Kaji M., Nakahara K., Ogami K., Endo T. Synthesis of a Novel Epoxy Resin Containing Diphenylether Moiety and Thermal Properties of Its Cured Polymer with Phenol Novolac, [J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37, 3687-3693.
- [23] Lee J.Y., Jang J., Hwang S.S., Hong S.M., Kim K.U. Synthesis and curing of liquid crystalline epoxy resin based on 4,4'-biphenol, [J] Polymer, 1998, 39, 6121-6126.
- [24] Cai Z-Q., Sun J.Z., Zhou Q.Y., Xu J.L. Synthesis and Characterization of a Novel Liquid-Crystalline Epoxy Resin Combining Biphenyl and Aromatic Ester-Type Mesogenic Units, [J] Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45, 727-735.
- [25] 蔡智奇, 液晶环氧树脂的合成和固化行为研究 [博士学位论文] 浙江大学, 2007
- [26] Gao Z.Y., Yu Y.F., Xu Y.Z., Li S.J. Synthesis and Characterization of a Liquid Crystalline



- Epoxy Containing Azomethine Mesogen for Modification of Epoxy Resin, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105, 1861-1868.
- [27] 牛海霞, 周涛, 张爱民, 张晖, 唐光斌, 任六波 耐热苋型环氧树脂的非等温固化动力学, [J] 功能高分子学报, 2007, 19-20(4), 358-363.
- [28] Riemann, Achim, Ude, et al. Method for making 9,9'-bis-(4-hydroxyphenyl)-fluorene [P]. US :4675458 ,1987.
- [29] Corn Jr, John E. Process for purification of 9,9'-bis-hydroxyphenyl-fluorene [P]. US :4024194 ,1976
- [30] 熊涛, 王锦艳, 兰建武, 于艳, 蹇锡高 含二氮杂萘酮结构新型环氧树脂的合成, [J] 石油化工, 2003, 32(5), 426-429.
- [31] 尚蕾, 蹇锡高, 李建丰, 王益龙 含二氮杂萘酮结构环氧树脂胶粘剂的研制, [J] 中国胶粘剂, 2002, 11(2), 1-3.
- [32] Biolley N., Pascal T., Sillion B. Polyimide-modified epoxy system: time-temperature-transformation diagram, mechanical and thermal properties [J] Polymer, 1994, 35, 558-564.
- [33] Gopala A., Wu H., Heiden P. Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets III: Toughening BMIs and epoxy with a comb-shaped imide oligomer. [J] Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70, 943-951.
- [34] 赵丽梅, 夏华, 龚荣洲 双马来酰亚胺改性酚醛型环氧树脂的研究, [J] 功能材料, 2007, 3(38), 404-407
- [35] Shau M., Tsai P.F., Teng W.Y., Hsu W.H. Novel bismaleimide containing cyclic phosphine oxide and an epoxy unit: Synthesis, characterization, thermal and Xame properties, [J] European Polymer Journal, 2006, 42, 1899-1907.
- [36] Dinakaren K., Kumar R.S., Alagar M. Preparation and Characterization of Bismaleimide-Modified Bisphenol Dicyanate Epoxy Matrices, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90, 1596-1603.
- [37] Vanaja A., Rao R.M.V.G.K. Synthesis and characterization of epoxy-novolac/bismaleimide networks, [J] European Polymer Journal, 2002, 38, 187-193.
- [38] Bhuvana S., Sarojadevi M. Synthesis and Characterization of Epoxy/Amine Terminated Amide-Imide-Imide Blends, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108, 2001-2009.

- [39] Wu W.L., Hsu K.C., Cheng W.H. A Simple Imide Compound as a Curing Agent for Epoxy Resin. I. Synthesis and Properties, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108, 2052-2059.
- [40] Ichino T., Hasuda Y. New epoxy-imide resins cured with bis(hydroxyphthalimide)s [J] Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34, 1667-1675
- [41] Chin W.K., Hwu J.J., Shau M.D. Curing behavior and thermal properties of Epon 828 resin cured with diimide-diacid and phthalic anhydride [J] Polymer, 1999, 32, 4932-4928.
- [42] Liu Y.L., Chen Y.J., Wei W.L. Novel thermosetting resins based on 4-(N-maleimidophenyl) glycidyletherI. Preparation and characterization of monomer and cured resins, [J] Polymer, 2003, 44, 6465-6473.
- [43] Liu Y.L., Chen Y.J. Novel thermosetting resins based on 4-(Nmaleimidophenyl) glycidylether: II. Bismaleimides and polybismaleimides, [J] Polymer, 2004, 45, 1797-1804.
- [44] Liu Y.L., Wei W.L., Chen Y.J., Wu C.S., Tsai M-H. Novel thermosetting resins based on 4-(N-maleimido)phenylglycidylether III. Studies on the thermal degradation kinetics and mechanisms of the cured resins, [J] Polymer Degradation and Stability, 2006, 86, 135-145.
- [45] Mustata F., Bicu I. Synthesis, Characterization, and Properties of Multifunctional Epoxy Maleimide Resins, [J] Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 29, 732-741.
- [46] Lee M.C., et al. Synthesis of tetrafunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application [J] Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62, 217-225.
- [47] Ho T.H., Wang C.S. Modification of epoxy resins by hydrosilation for electronic encapsulation application [J] Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 13-23.
- [48] 龙御云. 环氧树脂的最新发展动向 [J] 热固性树脂, 1998, 16(1), 45-47.
- [49] 赵峰, 李方 聚硅氧烷改性环氧树脂, [J] 热固性树脂, 1999, 14(1), 27-31.
- [50] 刘克祥, 刘敏, 侯丽华, 张书香. 有机硅改性环氧树脂的研究进展, [J] 山东化工, 2007, 36, 11-13.
- [51] 肖潇, 李丰富, 张荣军, 张利. 有机硅改性环氧树脂, [J] 化工之友, 2007, 7, 42-43.
- [52] 洪晓斌, 谢凯, 肖加余. 有机硅改性双酚F环氧树脂热性能的研究, [J] 热固性树脂, 2007, 22(2), 7-11
- [53] 张顺, 谢建良, 邓龙江. 有机硅改性环氧树脂耐热胶粘剂的研制, [J] 材料导报, 2006, 20, 54-56.

- [54] Hsiue G-H., Wang W-J., Chang F-C. Synthesis, Characterization, Thermal and Flame-Retardant Properties of Silicon-Based Epoxy Resins, [J] Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73, 1231-1238.
- [55] Tao Z.Q., Yang S.Y., Chen J.S., Fan L. Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins, [J] European Polymer Journal, 2007, 43, 1470-1479.
- [56] Mustata F., Bicu I. Multifunctional Epoxy Resins: Synthesis and Characterization, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77, 2430-2436.
- [57] Zhang X.H., Zhang Z.H., Xia X.N., et al. Synthesis and characterization of a novel cycloaliphatic epoxy resin starting from dicyclopentadiene, [J] European Polymer Journal, 2007, 43, 2149-2154.
- [58] Cheng J., Chen J., Yang W.T. Synthesis and characterization of novel multifunctional epoxy resin, [J] Chinese Chemical Letters, 2007, 18, 469-472.
- [59] Liu Y.F., Zhang C., Du Z.J., et al. Preparation and curing kinetics of bisphenol-A-type novolac epoxy resin, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99, 858-868.
- [60] 乌云齐格. 氯代四官能耐热环氧树脂符合材料性能研究 [J] 热固性树脂, 2002, 7(4), 15-17.
- [61] 徐永芬, 虞鑫海, 赵炯心, 傅菊荪 多官能环氧树脂/2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷体系的固化反应动力学研究, [J] 绝缘材料, 2007, 40(4), 42-44.
- [62] 毛建, 王钧, 段华军, 多官能度环氧树脂对共混体系耐热性能的影响, [J] 热固性树脂, 2006, 21(1), 16-20.
- [63] 陈宪宏, 陈华堂, 林明 纳米粘土改性环氧树脂复合材料研究进展, [J] 绝缘材料, 2007, 40(2), 17-20.
- [64] 郑亚萍, 宁荣昌, 陈立新 纳米材料对环氧树脂耐热性的改性研究, [J] 热固性树脂, 2006, 21(1), 18-20.
- [65] Koerner H., Hampton E., Dean D. et al. Generating Triaxial Reinforced Epoxy/Montmorillonite Nanocomposites with Uniaxial Magnetic Fields, [J] Chem. Mater. 2005, 17, 1990-1996.
- [66] Jan I-N, Lee T-M., Chiou K-C, Lin J-J. Comparisons of Physical Properties of Intercalated and Exfoliated Clay/Epoxy Nanocomposites, [J] Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44, 2086-2090.

- [67] Guo B.C., Jia D., Cai C.G. Effects of organo-montmorillonite dispersion on thermal stability of epoxy resin nanocomposites, [J] *European Polymer Journal*, 2004, 40, 1743-1748.
- [68] Liu H.Z., Zhang W.A., Zheng S.X., Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin, [J] *Polymer*, 2005, 46, 157-165.
- [69] Tan H.L., Han J., Ma G.P., Xiao M., Nie J. Preparation of highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites by sol-gel modification, [J] *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 369-375.
- [70] Chen K.H., Yang S.M. Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite, [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 414-421.
- [71] Carrasco F., Pages P. Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature, [J] *Polymer Degradation and Stability*, 2008, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.018.
- [72] Lakshmi M.S., Narmadha B., Reddy B.S.R. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials, [J] *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 201-213.
- [73] 唐玉生, 顾军渭, 贾丙雷, 王劲, 李颖 环氧树脂/黏土纳米复合材料研究进展, [J] *热固性树脂*, 2006, 21(3), 38-42.
- [74] 张楷亮, 王芳, 王立新 纳米有机蒙脱石改性环氧树脂的研究, [J] *粘合*, 2002, 23(6), 20-22.
- [75] 博万里, 刘竟超, 陈小飞等 粘土/环氧树脂纳米复合材料的性能研究 [J] *塑料*, 2002, 31(2), 31-34.
- [76] 张亚涛, 张延武, 姜俊青, 刘金盾, 张永 环氧树脂/水滑石纳米复合材料的研究进展, [J] *河南化工*, 2006, 23, 7-8.
- [77] 姜俊青, 张延武, 刘金盾, 张永战 两类水滑石对环氧树脂体系凝胶时间的影响, [J] *热固性树脂*, 2006, 21(1), 29-31.
- [78] 赵芸, 李峰, Evans D.G., 段雪 纳米LDH对环氧树脂燃烧的抑烟作用, [J] *应用化学*, 2002, 19(10), 954-957.
- [79] 徐燕莉, 吴双九, 王大全 十四烷基甘氨酸柱撑水滑石的制备、表征及在环氧胶粘剂中的应用, [J] *精细化工*, 2004, 21(6), 465-467

- [80] Tseng C-H., Hsueh H-B, Chen C-Y. Effect of reactive layered double hydroxides on the thermal and mechanical properties of LDHs/epoxy nanocomposites, [J] Composites Science and Technology, 2007, 67, 2350-2362.
- [81] Zammarono M., Franceschi M., Bellayer S., et al. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides, [J] Polymer, 2005, 46, 9314-9328.
- [82] Hsueh H-B., Chen C.Y. Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites, [J] Polymer, 2003, 44, 5275-5283.
- [83] 陆绍荣, 张海良, 王霞瑜 环氧树脂/二氧化硅杂化材料的制备与性能 [J] 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6), 261-265.
- [84] 刘竞超, 李小兵, 张华林, 杨亚辉, 傅万里 纳米二氧化硅增强增韧环氧树脂的研究, [J] 胶体与聚合物, 2000, 18(4), 15-17.
- [85] Cao Y.M., Sun J., Yu D.H. Preparation and Properties of Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles/Polyester/Epoxy Resin Ternary Composites [J] Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83, 70-777.
- [86] 董元彩, 孟卫, 魏欣, 杨绪杰, 陆路德, 汪信 环氧树脂/二氧化钛纳米复合材料的制备及性能, [J] 塑料工业, 1999, 27(6), 37-38.
- [87] 李蕾, 陈建峰, 邹海魁, 王国全 纳米碳酸钙作为环氧树脂增韧材料的研究. [J] 北京化工大学学报, 2005, 32(2), 1-4.
- [88] 鲁云华, 陈尔凡 纳米碳酸钙 / 环氧树脂复合材料的研究 沈阳化工学院学报 2003, 17(4), 267-280.
- [89] Du F.M., Guthy C., Kashiwagi T., Fischer J., Winey K. [J] An Infiltration Method for Preparing Single-Wall Nanotube/ Epoxy Composites with Improved Thermal Conductivity, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2006, 44, 1513-1519.
- [90] 刘明贤, 郭宝春, 贾德民 环氧树脂/碳纳米管纳米复合材料的制备与性能研究进展 [J] 塑料工业, 2007, 35(8), 1-6.
- [91] 李兆敏, 王聪, 韩克清等, 表面管能团化多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能, [J] 材料科学与工程学报, 2007, 25(3) 395-399.
- [92] 王安之, 陈龙, 侯薇, 兰延勋, 吕满庚 碳纳米管对环氧树脂固化反应和力学性能的影响, [J] 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2) 157-160.

- [93] 袁钻如, 谢鸿峰, 刘炳华等 碳纳米管/环氧树脂复合物的固化行为 [J] 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5), 235-238.
- [94] Abadalla M., Dean D., Adibempe D., Nyairo E. et al. The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite, [J] Polymer, 2007, 48, 5662-5670.
- [95] Chen H.Y., Jacobs O., Wu W., Rudiger G., Schadel B. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites, [J] Polymer Testing, 2007, 26, 351-360.
- [96] Kim J.A., Seong S.G., Kang T.J., Youn J.R. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites, [J] Carbon, 2006, 44, 1898-1905.
- [97] Bae J., Jang J., Yoon S-H. Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction, [J] Macromolecular Chemistry and Physics, 2002, 203, 2196-2204. -
- [98] Alexandre S. dos Santos, Thiago de O. N. Leite et al. Morphology, thermal expansion, and electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites, [J] Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108, 979-986.
- [99] 孙曼灵 [M] 环氧树脂应用原理与技术, 北京: 机械工业出版社, 2003, 1.
- [100] 张军, 纪奎江, 夏延致. [M] 聚合物燃烧与阻燃技术. 北京: 化学工业出版社. 2005
- [101] 王永强. [M] 阻燃材料及应用技术. 北京: 化学工业出版社 2003.
- [102] 张靓靓, 许凯, 陈鸣才, 张奎 阻燃型含磷环氧树脂体系的研究进展 [J] 高分子通报, 2006, 32, 32-36.
- [103] Satio T., Shi K. [P] US 3 702 878, 1972.
- [104] 王淑波, 王利生 磷系阻燃环氧树脂研究, [J] 化学进展, 2007, 19(1), 159-164.
- [105] Liu Y.L. Flame retardant epoxy resin from novel phosphorus-containing novolac [J]. Polymer. 2001, 42, 3445~3454.
- [106] Lin C.H., Wang C.S.. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties [J]. Polymer, 2001, 37, 1869~1878.
- [107] Wang X.D, Zhang Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance. [J]. European Polymer Journal. 2004, 40, 385~395.

- [108] Shieh J.Y., Wang C.S. Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products [J]. *Polymer*. 2001, 42, 7617-7625.
- [109] Shieh J.Y., Wang C.S. Synthesis and Properties of Novel Phosphorus Containing Hardener for Epoxy Resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, 78, 1636-1644.
- [110] Jeng R.J., Shau S.M., Lin J.J., Su W.C., Chiu Y.S. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components [J]. *European Polymer Journal*. 2002, 38, 683-693.
- [111] Deng J, Shi W.F. Synthesis and effect of hyperbranched (3- hydroxyphenyl) phosphate as a curing agent on the thermal and combustion behaviours of novolac epoxy resin [J]. *European Polymer Journal*. 2004, 40, 1137-1143.
- [112] Liu Y.L, Hsiue G.H., Chiu Y.S. Synthesis, Characterization, Thermal, and Flame Retardant Properties of Phosphate-Based Epoxy Resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, 10, 565-574.
- [113] Wang C.S., Shieh J.Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing bis(3-dihydroxyphenyl) phenyl phosphate [J]. *European Polymer Journal*. 2000, 36, 443-452.
- [114] Shieh. J.Y, Wang C.S. Effect of the Organophosphate Structure on the Physical and Flame-Retardant Properties of an Epoxy Resin [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002, 40, 369-378.
- [115] Espinosa M.A., Galla M., Cadiz V. Novel Flame-Retardant Thermosets: Phosphine Oxide-Containing Diglycidylether as Curing Agent of Phenolic Novolac Resins, [J] *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42, 3516-3526
- [116] Schafer A., Seibold S., Lohstroh W., Walter O., Doring M. Synthesis and Properties of Flame-Retardant Epoxy Resins Based on DOPO and One of Its Analog DPPO, [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105, 685-696.
- [117] Perez R.M., Sandler K.W., Altstadt V. et al. Novel Phosphorus-containing Hardeners with Tailored Chemical Structures for Epoxy Resins: Synthesis and Cured Resin Properties, [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105, 2744-2759.
- [118] Cai S.X., Lin C.H. Flame-Retardant Epoxy Resins with High Glass-Transition Temperatures from a Novel Trifunctional Curing Agent: Dopotriol, [J] *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43, 2862-2873.
- [119] Ho T.H., Leu T.S., Sun Y.M., Shieh J.Y. Thermal degradation kinetics and flame retardancy

- of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins, [J] *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 2347-2356.
- [120] Liu Y.L., Chang G.P., Wu C.S. Halogen-Free Flame Retardant Epoxy Resins from Hybrids of Phosphorus- or Silicon-Containing Epoxies with an Amine Resin, [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102, 1071-1077.
- [121] Jain P., Choudhary V., Varma I.K. Effect of structure on thermal behaviour of epoxy resins, [J] *European Polymer Journal*, 2003, 39, 181-187.
- [122] Ananda kumar S., Denchev Z., Alagar M. Synthesis and thermal characterization of phosphorus containing siliconized epoxy resins, [J] *European Polymer Journal*, 2006, 42, 2419-2429.
- [123] Levchik S., Piotrowski A., Weil E., Yao Q. New developments in flame retardancy of epoxy resins, [J] *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, 57-62.
- [124] Schafer A., Seibold S., Walter O., Doring M. Novel high Tg flame retardancy approach for epoxy resins, [J] *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 557-560.
- [125] Liu W.C., Varley R.J., Simon G.P. Phosphorus-containing diamine for flame retardancy of high functionality epoxy resins. Part II. The thermal and mechanical properties of mixed amine systems. [J] *Polymer*, 2006, 47, 2091-2098.
- [126] Kissinger H.E. Reaction kinetics on differential thermal analysis [J] *Anal Chem*, 1957, 29, 1072.
- [127] Kissinger H.E. [J] *J Res Natl Bur Stand* 1956, 57(4), 217.
- [128] Crane L.W., Dynes P.J., Kaelble D.H., [J] *Journal of Polymer Science, Polymer Letter*, 1973, 11, 533.
- [129] Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48, 583.
- [130] 杨耘 新型环氧树脂固化剂的研究进展 [J] *郑州工业高等专科学校学报*, 2001, 17(2) 17-19.
- [131] Wang C.S., Lee M.C. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6*H*-dibenz(c,e)(1,2) oxaphosphorin-6-yl) 1,4-benzenediol (II) [J] *Polymer*, 2000, 41, 3631-3638.



- [132] Kamal, M. R. Thermoset characterization for moldability analysis. [J] Polymer Engineering Science 1974, 14, 230-238.
- [133] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature [J] J. Comput. Chem., 1997, 18, 393-402
- [134] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. [J] J. Comput. Chem., 2001, 22, 178-183.
- [135] 沈兴. 热差热重分析与非等温固相反应动力学 [M] 北京: 冶金出版社, 1995: 67.
- [136] Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry-application to a phenolic plastic [J] Journal of Polymer Science, Polymer Letter, 1963, 6, 183-195
- [137] Acitelli M.A., Prime R.B., Sacher E. Kinetics of epoxy cure. 1. System Bisphenol-A diglycidyl ether/m-phenylene diamine. [J] Polymer 1971, 12, 335-343.
- [138] Chern C.S., Poehlein G.W. A kinetic model for curing reactions of epoxides with amines. [J] Polymer Engineering Science 1987, 27, 788-795.
- [139] Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers [J] Macromolecular Rapid Communication, 2006, 27, 1515-1532.
- [140] Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. Isoconversional method to explore the mechanism and kinetics of multi-step epoxy cure. [J] Macromolecular Rapid Communication, 1999, 20, 387-389.
- [141] Zhang Y.X., Vyazovkin S. Comparative cure behavior of DGEBA and DGBEP with 4-nitro-1,2-phenylenediamine, [J] Polymer, 2006, 47, 6659-6663.
- [142] Vyazovkin, S.; Mititelu, A.; Sbirrazzuoli, N. [J] Macromolecular Rapid Communication 2003, 24, 1060.
- [143] Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data, [J] Thermochimica Acta, 2002, 388, 289-298.
- [144] 王贤明, 胡爱军, 范琳, 杨士勇, 杨凯可溶性耐高温含氟聚酰亚胺树脂的研究 [J] 现代涂料与涂装, 2007, 10(10), 10-12.
- [145] 赵兴, 李玲 聚酰亚胺侧链改性研究. [J] 绝缘材料, 2007, 40(5), 22-25.
- [146] 庄永兵, 范和平热固性聚酰亚胺的研究进展及其在印制电路板上的应用 [J] 化学与黏合, 2007, 29(5), 351-357.
- [147] 王军, 郭玉花, 张其土, 王丽熙 聚酰亚胺/TiO<sub>2</sub>复合材料热性能研究 [J] 塑料工业,

2007, 35, 244-246.

[148] Hodgins, J. H., Simon, G. P., Varley, R. J. Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review [J] *Polymer Advanced Technology* 1998, 9, 3-10.

[149] Serafini, T. T., Delvigs, P., Vannucci, R. D. [P] U.S. Patent 4244857, 1981.

[150] Adhinarayanan, K., Packirisamy, S., George, R. S., Rao, V. L., Ramaswamy, R. Epoxy-imide resins based on bis (carboxyphthalimide)s [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43, 783-791.

[151] Abraham G., Packirisamy S., Adhinarayanan K., Feby, A.G., Ramaswamy, R. Epoxy-imide resins from N-(4- and 3-carboxyphenyl)trimellitimides. I. Adhesive and thermal properties [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78, 1729-1736.

[152] Sharma P., Choudhary V., Narula A. K. Curing of epoxy resin using imide-amines [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101, 3503-3510.

[153] Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines.: I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine [J] *Polymer* 2001, 42, 6687-6697.

[154] Karkanis P.I., Partridge I.K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling [J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77, 1419-1431.

[155] Barral L., Cano J., Lopez-Bueno I., Nogueira P., Torres A., Ramirez C., Abad M.J. Cure kinetics of amine-cured diglycidyl ether of bisphenol: A epoxy blended with poly(ether imide) [J] *Thermochim Acta* 2000, 344, 127-136.

## 致谢

本论文的所有工作离不开导师孙建中教授和周其云高工的悉心指导，与孙老师的每一次探讨总是能让课题工作有新的思路和解决问题的办法，从论文的选题、实验研究到论文的写作孙老师给予了非常多的关心、支持和鼓励，在此我衷心的感谢孙老师！多年来，孙老师不仅在学业上对我精心的指导，在生活上更是无私的关怀，而对我的人生道路上的选择也给予了很多的建议，孙老师的学术风格和人格魅力使我受益匪浅。

非常感谢周老师在实际科研工作中的指导和帮助，周老师丰富的经验和高超的实验操作使我的实验技能不断提高，在生活上周老师豁达开朗的性能也是我学习的榜样。

非常感谢本科阶段导师孙俊全教授，即便到了博士生阶段，孙老师仍经常挂记我的学习和实验情况，关心我的生活，让我感激万分。

感谢化学工程国家重点实验室的韩冬林老师、朱耕宇老师、陈雪萍老师、陆逸庆老师和浦群老师在课题分析测试方面给予的帮助。

衷心感谢课题组江永波大哥、赵骞博士、已毕业的吴斌杰硕士、卢光歧硕士在学习、实验、生活中给我的无私关怀，非常感谢他们在实验中给我的热心帮助，在困难时不断给我鼓励，在错误时及时给我提醒，在迷失方向时给我中肯建议。

感谢课题组凌钦才博士、蔡庆华博士、陈松炜硕士、梁汲媛硕士、陈苗琴硕士和已毕业的蔡智奇博士、沈玉萍硕士、刘文艳硕士、吴剑刚硕士、王哲硕士、王道登硕士，大家相互学习、相互帮助，营造出良好的学术氛围。

特别感谢和我从本科时代开始同窗至今的贺益君博士在工作和生活上给予的关心和帮助，同时感谢赵颖博士等众多本科、研究生同学给我的帮助。

最后要感谢我的家人和女友在我求学期间给我的极大关心和无条件的支持，使我能毫无顾忌全身心的投入到学习和研究工作中去。

任华

2007年4月于浙大

## 作者攻读博士学位期间撰写的论文

1. Hua Ren, Jianzhong Sun, Binjie Wu, Qiyun Zhou, "Synthesis and characterization of a novel epoxy resin containing naphthyl/dicyclopentadiene moieties and its cured polymer", *Polymer*, 47, 2006, 8309-8316.
2. Hua Ren, Jianzhong Sun, Binjie Wu, Qiyun Zhou, "Synthesis and properties of a phosphorus-containing flame retardant epoxy resin based on bis-phenoxy (3-hydroxy) phenyl phosphine oxide", *Polymer degradation and stability*, 92, 2007, 956-961.
3. Hua Ren, Jianzhong Sun, Binjie Wu, Qiyun Zhou, "Synthesis and curing properties of novel novolac curing agent containing naphthyl and dicyclopentadiene moieties", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15, 2007, 1-5.
4. 任华, 孙建中, 吴斌杰, 周其云, "一种新型含萘环结构高耐热型环氧树脂的合成", *浙江大学学报(工学版)*, 41(5), 2007, 848-852.
5. Hua Ren, Jianzhong Sun, Qian Zhao, Zhiqi Cai, Qiyun Zhou, Qingcai Ling "Cure kinetics of naphthyl/dicyclopentadiene containing epoxy resin and bis-phenoxy (3-hydroxy) phosphine oxide system and properties of its cured polymer", *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, accepted
6. Hua Ren, Jianzhong Sun, Qian Zhao, Qiyun Zhou, Qingcai Lin, "Synthesis and characterization of a novel heat resistant epoxy resin based on N,N'-bis(5-hydroxy-1-naphthyl) pyromellitic diimide", *Polymer*, accepted
7. Hua Ren, Jianzhong Sun, Qian Zhao, Guangqi Lu, Qiyun Zhou, "Study on cure kinetics of organosilicon modified waterborne curing agent by isoconversional method", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (revised manuscript needed)
8. 严小丽, 任华, 孙俊全, 李洪峰, "钛、锆单茂茂金属催化甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯水相均聚及共聚反应", *浙江大学学报(工学版)*, 41(7), 2007, 1229-1232.
9. Lincai Wang, Hua Ren, Junquan Sun, "Fe(acac)<sub>3</sub>-Bis(imino)pyridine/MAO: A new catalytic system for ethylene polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1, 2008, 167-173
10. Qian Zhao, Jianzhong Sun, Hua Ren, Qiyun Zhou, "Horseradish Peroxidase immobilized in macroporous hydrogel for acrylamide polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polym Chem*, 46, 6. 2008, 2222-2232.